

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean - Marie ALBRECHT

SUJET :

**Contribution à l'étude des structures
et des propriétés des revêtements de siliciures
complexes obtenus par cémentation gazeuse
du niobium et de ses alliages**

Soutenue publiquement le Mars 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. R. FAIVRE

B. ROQUES

Invités : MM. R. BRUNETAUD

A. VIGNES

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean - Marie ALBRECHT

SUJET :

**Contribution à l'étude des structures
et des propriétés des revêtements de siliciures
complexes obtenus par cémentation gazeuse
du niobium et de ses alliages**

Soutenue publiquement le Mars 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

Président : M. J. AUBRY

Examineurs : MM. R. FAIVRE

B. ROQUES

Invités : MM. R. BRUNETAUD

A. VIGNES

A Monsieur le Professeur B. ROQUES

Hommage respectueux et reconnaissant

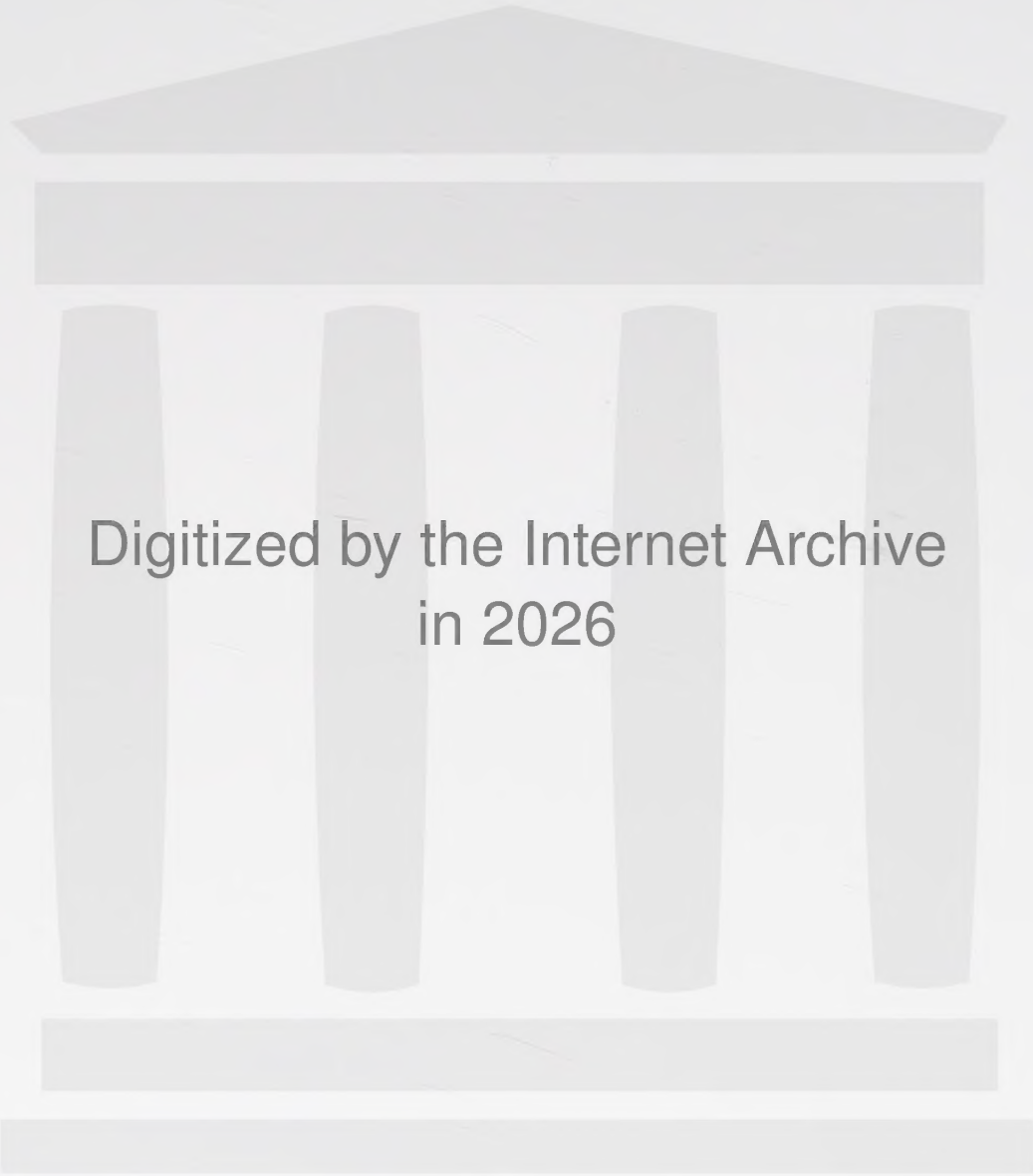
A Mes Parents

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A Ma Femme

A Mes Enfants

Témoignage de profonde affection



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0012

AVANT-PROPOS

Les recherches que nous nous proposons de décrire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de NANCY I sous la direction de Monsieur le Professeur B. ROQUES.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer à notre Maître, notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il nous a largement prodigués. Les méthodes efficaces qu'il nous a enseignées, nous ont été précieuses pour entreprendre et mener à bien cette étude ; nous lui devons beaucoup dans la réalisation du présent travail.

Nous sommes heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Doyen J. AUBRY pour les conseils et l'intérêt constant qu'il nous a manifesté. Nous lui sommes reconnaissant de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de notre Jury de Thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. FAIVRE pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre Jury.

Nous sommes reconnaissant aussi à Monsieur R. BRUNETAUD, Directeur à la Société Nationale d'Etude et de Constructions des Moteurs d'Avions, de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

Nous exprimons enfin nos remerciements à Monsieur le Professeur A. VIGNES qui, après nous avoir fait largement profiter de l'équipement de son Laboratoire, a bien voulu se déplacer pour participer à notre Jury. En outre, les discussions que nous avons eues avec ses collaborateurs nous

ont été particulièrement enrichissantes.

Nous exprimons notre gratitude à la Direction des Recherches et Moyens d'Essais pour l'aide matérielle qui nous a permis d'effectuer ces recherches.

La collaboration efficace et généreuse de Messieurs C. CATELLA et J. STEINMETZ a été pour nous un concours précieux et nous pensons avoir envers eux une bien grande dette. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute notre reconnaissance.

Nous tenons également à exprimer notre vive sympathie à tous nos collègues de laboratoire, chercheurs et techniciens, pour le soutien et l'amabilité qu'ils nous ont toujours témoignés et plus particulièrement à Monsieur B. DUPRE pour l'aide qu'il nous a apportée.

Nos remerciements s'adressent enfin à tous les collaborateurs qui ont participé à la présentation de ce mémoire, en particulier Madame F. ROCHER qui s'est chargée de la dactylographie et le personnel du service de reproduction de l'Université de NANCY I qui a participé à l'impression.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LES PRINCIPAUX PROCEDES DE REVETEMENT

RAISONS DU CHOIX DE LA CEMENTATION ACTIVEE

I - 1 - LE DEPOT DE BOUILLIE	5
I - 2 - LA CEMENTATION ACTIVEE	8
I - 3 - CHOIX DES CONDITIONS DE CEMENTATION	11
I - 3 - 1 - Choix de l'agent activant	11
I - 3 - 2 - Choix du ciment	15

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES

II - 1 - REALISATION DES REVETEMENTS	17
II - 1 - 1 - Procédé de cimentation	17
II - 1 - 2 - Préparation des échantillons métalliques	18
II - 1 - 3 - Préparation des ciments	18
II - 1 - 4 - Préparation des ampoules	19
II - 1 - 4 - 1 - Introduction du tétrachlorure de silicium	20
II - 1 - 4 - 2 - Introduction de l'iode	20
II - 2 - EXAMEN DES REVETEMENTS	20
II - 2 - 1 - Diffraction X	20
II - 2 - 2 - Métallographie	20
II - 2 - 3 - Analyse à la microsonde	21

II - 3 - ESSAIS D'OXYDATION	22
II - 3 - 1 - Essais isothermes	22
II - 3 - 2 - Essais en cycles thermiques	22

CHAPITRE III : CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE CHROME

III - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - CHROME - SILICIUM	23
III - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION	26
III - 2 - 1 - Influence de la composition du ciment	26
III - 2 - 2 - Cémentation d'échantillons sili- ciurés par des alliages $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $0,35 \leq x \leq 0,65$	30
III - 2 - 3 - Cinétique de croissance des re- vêtements à couche superficiel- le θ	30
III - 3 - ESSAIS DE SILICIURATION DES REVETEMENTS A COUCHE SUPERFICIELLE θ	33
III - 3 - 1 - Siliciuration par le silicium pur	33
III - 3 - 2 - Siliciuration par les alliages CrSi_2 -Si très riches en disili- ciuré	34
III - 3 - 3 - Siliciuration par le disiliciure de titane	34
III - 4 - STABILITE THERMIQUE DES REVETEMENTS A COUCHE SUPERFICIELLE θ	35

CHAPITRE IV : CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE TITANE

IV - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - TITA- NE - SILICIUM	37
IV - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION	37
IV - 2 - 1 - Influence de la composition du cément	37
IV - 2 - 2 - Siliciuration par les siliciures de titane	38

IV - 2 - 3 - Dépôt de titane	38
IV - 2 - 4 - Siliciuration des zones superficielles de solutions solides niobium - titane	41
IV - 3 - CONCLUSION	41

CHAPITRE V : CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE FER

V - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - FER - SILICIUM	43
V - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION	46

CHAPITRE VI : CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE COBALT

VI - 1 - ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - COBALT - SILICIUM	49
VI - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION	52

CHAPITRE VII : CEMENTATION PAR LES SILICIURES TERNAIRES DE CHROME ET FER

VII - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME CHROME - FER - SILICIUM	55
VII - 1 - 1 - Etude des alliages à 1200°C	56
VII - 1 - 2 - Etude des alliages à 1050°C	56
VII - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION	57
VII - 2 - 1 - Cémentations à 1200°C	57
VII - 2 - 2 - Cémentations à 1050°C	61

CHAPITRE VIII : CEMENTATION DU NIOBIUM PAR LES SILICIURES TERNAIRES DE CHROME - COBALT

VIII - 1 - ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE CHROME - COBALT - SILICIUM	63
---	----

CHAPITRE IX - RECAPITULATION DES RESULTATS DES ESSAIS DE CEMENTATION

69

CHAPITRE X - POUVOIR PROTECTEUR DES REVETEMENTS

X - 1 - ETUDE DES REVETEMENTS TERNAIRES	71
X - 1 - 1 - Revêtements étudiés	71
X - 1 - 2 - Résultats	72
X - 1 - 3 - Oxydation isotherme des revêtements à couche superficielle de la phase θ	73
X - 1 - 3 - 1 - Vulnérabilité aux températures voisines de 700°C	73
X - 1 - 3 - 2 - Protection aux températures supé- rieures ou égale à 800°C	74
X - 1 - 4 - Conclusion de cette étude	75
 X - 2 - ETUDE DES REVETEMENTS QUATERNAIRES	 76
X - 2 - 1 - Revêtements Si-Cr-Ti	76
X - 2 - 2 - Revêtements Si-Cr-Fe	76
X - 2 - 3 - Revêtements Si-Cr-Co	79

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'industrie a un besoin de plus en plus pressant en matériaux doués de bonnes propriétés mécaniques et chimiques à haute température. En effet, de nombreux projets visent des températures de fonctionnement de plus en plus élevées, surtout dans les systèmes de conversion d'énergie où l'accroissement des températures de la source chaude est un facteur décisif pour l'amélioration des performances.

C'est ainsi que dans la fabrication des turbomachines, les alliages base nickel ou cobalt tendent vers leurs températures limites d'emploi. Il reste donc deux solutions pour augmenter les températures de combustion :

- refroidir les pièces chaudes, comme les aubes mobiles ou directrices, mais les techniques de refroidissement sont à la fois compliquées et onéreuses pour le second étage de turbine,
- ou bien, faire appel à des alliages qui auraient des performances mécaniques plus élevées.

Parmi les alliages réfractaires, ceux du niobium sont considérés comme les plus prometteurs. Ils présentent en effet plusieurs avantages par rapport aux alliages de molybdène : une densité inférieure de 15 à 20%, une température de transition ductile - fragile nettement plus basse et une plus grande facilité de transformation. Certains d'entre eux ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettraient de supporter, sans refroidissement, une élévation de l'ordre de 200°C des températures devant turbine.

Par contre, ces alliages ont tous l'inconvénient d'une grande réactivité chimique ; de la même façon que le métal pur, ils s'oxydent très vite dès 500 à 600°C, avec formation de composés non protecteurs. Comme une amélioration de leurs propriétés chimiques paraît inconciliable avec la préservation de leurs performances mécaniques, il faut les protéger par un revêtement.

La mise au point de ce revêtement pose beaucoup de problèmes car il doit être parfaitement étanche et résister à toutes les sollicitations mécaniques et thermiques que subiront les pièces protégées, sollicitations qui sont très sévères dans un turboréacteur. Des pièces fixes, comme les aubes directrices ou certains éléments des chambres de combustion ou post-combustion, sont soumises à des contraintes relativement faibles mais elles doivent supporter des pointes de température de l'ordre de 1400°C. Dans le cas des aubes mobiles, la température de fonctionnement en continu se situerait au voisinage de 1200°C mais les contraintes mécaniques et thermiques seraient très fortes et variées puisqu'elles dépendent du régime moteur.

Ces problèmes de protection du niobium et de ses alliages ont suscité un gros effort de recherche, d'abord aux Etats-Unis puis en France, sous l'impulsion de la D.R.M.E. et de la D.G.R.S.T.

De nombreux revêtements ont été essayés, à base d'oxydes, de composés inter- et semimétalliques, et de métaux nobles. Aucune solution définitive ne s'est encore dégagée de ce travail exploratoire mais des progrès importants ont été tout de même réalisés et les revêtements de siliciures ont affirmé une nette supériorité avec :

- d'abord des compositions à base de silicium, chrome et titane, proposées en particulier par THOMPSON RAMO WOOLDRIDGE (1),
- puis le revêtement R 512 E de SYLVANIA constitué de siliciures modifiés par le chrome et le fer (2),
- enfin, plus récemment, des protections à base de silicium, chrome et cobalt, réalisées au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de PARIS (3).

Quand nous avons commencé à nous intéresser à la protection du niobium, en 1967, seule la première de ces solutions était connue mais nous avons tout de même orienté nos recherches vers des siliciures complexes as-

sociant le niobium à des métaux de la première série de transition.

Pour des raisons que nous préciserons dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons adopté la cémentation comme procédé de dépôt.

Après avoir recherché les conditions opératoires convenables, nous avons procédé, sur le niobium pur, à des traitements systématiques par :

- les siliciures binaires de chrome, titane, fer et cobalt,
- les siliciures ternaires de chrome - fer et chrome - cobalt.

Pour préciser les conditions de formation et la composition des revêtements, il a d'ailleurs fallu reconsidérer, aux températures choisies pour la cémentation, les équilibres de nombreux alliages ternaires : Nb-Cr-Si, Nb-Ti-Si, Nb-Fe-Si, Nb-Co-Si, Cr-Fe-Si et Cr-Co-Si. Les données sur la constitution de ces systèmes étaient en effet très incomplètes et parfois erronées.

Ce premier travail, dont une partie a été réalisée en collaboration avec J. STEINMETZ (4), a montré qu'il était parfaitement possible de former, par un simple traitement de cémentation, des couches superficielles de siliciures fortement modifiés, ternaires ou quaternaires suivant la composition du ciment.

Le pouvoir protecteur de certains de ces revêtements a été ensuite contrôlé sur l'alliage W6, alliage à caractéristiques moyennes qui devrait être essayé en premier dans la construction des turbomachines. Pour expliquer les défaillances de siliciures alliés au chrome seul, une étude de leur oxydation a également été faite sur des éprouvettes de niobium revêtu.

CHAPITRE I

LES PRINCIPAUX PROCEDES DE REVETEMENT

RAISONS DU CHOIX DE LA CEMENTATION ACTIVEE

De nombreuses méthodes, dites "*de diffusion*", permettent de fabriquer des revêtements de composés inter- ou semimétalliques, tels que siliciures ou aluminures.

Les deux plus importantes sont probablement :

- le dépôt de bouillie (*slurry*),
- la cémentation activée (*pack cementation*).

I - 1 - LE DEPOT DE BOUILLIE

C'est le dépôt de bouillie qui est actuellement le plus développé pour la protection du niobium ; il est utilisé en particulier par SYLVANIA (2) et par le Centre des Matériaux de CORBEIL (3).

Ce procédé comporte les étapes suivantes :

- mise en suspension des constituants du revêtement dans un liant nitrocellulosique,
- dépôt de cette bouillie sur la surface du métal à recouvrir,
- chauffage de l'ensemble à haute température.

Au début du traitement thermique, la bouillie se liquéfie et

réagit avec le métal de base pour former des composés intermétalliques. Cette réaction est suivie d'un traitement de diffusion.

Il n'y a évidemment aucune difficulté à modifier la composition de la bouillie et ce procédé est donc très souple pour la réalisation des revêtements complexes qui sont les seuls efficaces pour la protection du niobium.

D'autre part, le prix de revient est relativement bas et la réparation des revêtements est possible dans la mesure où la bouillie est déposée au pinceau ou par projection au pistolet. Toutefois, les revêtements obtenus de cette manière sont peu uniformes, leur épaisseur est difficilement contrôlable et leur état de surface médiocre. Ainsi, pour la protection des aubes de turbine, ils ne pourraient être admis que sur les pales car le pied sapin doit satisfaire à des tolérances dimensionnelles assez serrées et il requiert une protection suffisamment lisse ; au cas où le dépôt de bouillie serait adopté pour les pales, il faudrait protéger les pieds d'aubes par un autre procédé, tel que la cémentation activée, et la compatibilité entre les deux types de protection poserait un problème supplémentaire.

Le trempé automatisé permet tout de même de former des couches plus uniformes, avec encore des améliorations possibles au moyen de l'électrophorèse, mais ces procédés n'ont pas les avantages pratiques et économiques du dépôt au pinceau ou au pistolet.

Le traitement thermique qui suit le dépôt doit être contrôlé étroitement car il a une influence décisive sur la structure du revêtement.

Celui-ci se forme en deux étapes que J. BOUVIER (5) a clairement analysées dans le cas de bouillies à base d'aluminium (tableau 1) :

- une étape initiale assez brève, qui donne lieu à la fusion de la bouillie et à la réaction entre le bain liquide et le métal de base, avec dissolution de celui-ci,
- une étape ultérieure de diffusion à l'état solide, qui est conditionnée par les résultats de la réaction initiale.

TABLEAU 1

ETAPES POSSIBLES AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE

D'UN DEPOT DE BOUILLIE (5)

Réaction

Bain liquide

d'épaisseur limitée

substrat

couche adhérente

diffusion à tra-
vers le produit
de la réaction
initiale

grains non adhérents

disparition du bain

diffusion dans un
couple différent
du premier

La réaction solide - liquide est comparable à celle qui se produirait lors d'un trempage à chaud (6). Elle est très rapide et ses produits sont soumis à de fortes contraintes qui peuvent les empêcher d'adhérer au substrat. La quantité de liquide formée à partir de la bouillie étant très faible, l'effet de ces contraintes ne se manifeste pas, comme dans le trempage à chaud, par une attaque importante de la pièce traitée. Par contre, les couples de diffusion, et ainsi les revêtements obtenus, sont différents suivant que les produits se sont formés en couche continue ou en grains non adhérents.

Le niveau des contraintes et leur mode de relaxation dépendent des conditions de mise en température, au début du traitement thermique. Si ces conditions ne sont pas parfaitement contrôlées, les résultats risquent donc de ne pas être reproductibles d'une pièce à l'autre ; de plus, si elles ne sont pas identiques sur toute la surface d'une même pièce, ce qui peut se produire sur des pièces de grandes dimensions, le revêtement a toutes chances de ne pas être uniforme.

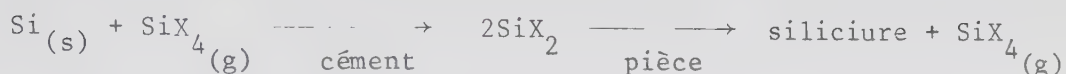
I - 2 - LA CEMENTATION ACTIVEE

La cémentation activée consiste en un traitement thermique de la pièce à revêtir dans un ciment dont les constituants essentiels sont le ou les éléments à déposer et un réactif appelé activant ; le plus souvent, une poudre inerte entre aussi dans la composition du ciment afin de le diluer et d'empêcher son frittage.

A la température de traitement, l'agent activant réagit avec le ou les éléments à déposer et ceux-ci forment des composés gazeux qui assurent leur transport à la surface de la pièce. Les réactions chimiques de transport qui s'établissent alors dans des conditions isothermes, sont provoquées par les différences d'activité thermodynamique des éléments à déposer dans le ciment et dans le revêtement formé sur la pièce ; elles sont donc synchronisées avec les processus de diffusion qui se produisent dans ce revêtement.

Pour une siliciuration, par exemple, la pièce est traitée par du silicium en poudre, en présence d'un halogène ou d'un halogénure. Le

transport en phase gazeuse peut être schématisé de la façon suivante :



Il ne se produit que dans la mesure où le silicium se combine au métal traité et un dépôt de silicium libre est donc impossible. D'autre part, si l'agent activant est convenablement choisi, le flux de silicium apporté à la surface du métal est égal au flux maximal qui peut être absorbé par le revêtement ; celui-ci croît alors en régime de diffusion comme dans un couple semi-infini : métal - silicium.

Ce procédé est très intéressant pour la formation de revêtements binaires et il a été largement exploité pour de nombreux traitements de métaux et alliages, tels que carburation, siliciuration, aluminisation et chromisation.

Par contre, dans la plupart des recherches sur la protection du niobium, on lui a préféré le dépôt de bouillies car on estimait qu'il ne se prêtait pas au dépôt simultané de plusieurs éléments et qu'un revêtement de siliciures modifiés ne pourrait être ainsi obtenu qu'après plusieurs traitements successifs, ce qui compliquerait sa réalisation.

En regardant de près aux mécanismes réactionnels et à certains résultats expérimentaux, cette opinion nous a paru contestable.

En effet, aucune raison fondamentale ne permet d'affirmer qu'un traitement unique de cémentation est incapable d'assurer la formation d'un revêtement ternaire, quaternaire ou même plus complexe. Pour obtenir un tel résultat, il faut seulement que les trois conditions suivantes soient remplies :

- le ciment doit évidemment contenir tous les constituants du revêtement envisagé, autres que le métal de base,
- il faut que l'agent activant assure le transport de tous ces constituants et que ce transport soit suffisamment rapide pour que le système de cémentation se comporte comme un couple de diffusion semi-infini,

- les deux premières conditions étant satisfaites, il suffit que le chemin de diffusion permette la formation des phases voulues.

D'ailleurs, le procédé a déjà été utilisé avec succès pour la réalisation de revêtements complexes ; on peut citer comme exemple les traitements de protection des superalliages qui ont été développés à l'O.N.E.R.A. par GALMICHE (7) : "*chromaluminisation*" qui associe le chrome et l'aluminium, et "*tanchralisation*" qui introduit en plus du tantale.

Dans la mesure où les conditions opératoires sont convenablement choisies, l'utilisation de la cémentation activée doit présenter les mêmes avantages pour les revêtements complexes que pour les revêtements binaires ; dans l'ensemble, ces protections formées en régime de diffusion sont très uniformes sur les surfaces planes ou peu accidentées, leur épaisseur est facilement contrôlable et leur état de surface très satisfaisant.

On a également reproché aux revêtements de cémentation d'être défectueux sur les parties anguleuses des pièces ; cette critique est fondée mais il s'agit d'un défaut spécifique des processus de diffusion et il peut donc se manifester dans tous les traitements de protection qui comportent une étape de diffusion. Quelque soit le procédé choisi, il faut donc arrondir soigneusement les bords et les angles des pièces à revêtir.

Un autre risque provient des contraintes de croissance qui peuvent se développer dans les pièces protégées. Ces contraintes sont plus ou moins fortes suivant les valeurs des taux d'expansion, les conditions de croissance et la nature du substrat ; dans certains cas, comme celui de l'aluminisation du niobium et de ses alliages, elles arrivent à modifier profondément les mécanismes de formation et la cristallisation du revêtement (6) ; le plus souvent, toutefois, l'effet de ces contraintes peut être atténué grâce à un choix convenable de la température de traitement.

Enfin, deux autres critiques ont été faites au sujet de la cémentation.

La première concerne les risques de contamination du revêtement

par les halogénures utilisés comme activant. Cette contamination ne devrait pas être très importante dans des revêtements formés par diffusion dans l'état solide ; par contre, nous verrons plus loin que la pièce traitée peut subir une attaque sévère dans certaines conditions opératoires.

On a également insisté sur le prix de revient élevé du procédé et sur les difficultés de sa mise en oeuvre, mais ces inconvénients ne deviennent vraiment graves que pour la protection des grosses pièces.

En définitive, après avoir pesé les avantages et les inconvénients des principaux procédés de protection, il nous a semblé que la cémentation activée soutenait la comparaison avec le dépôt de bouillie et nous avons décidé de l'essayer.

Il nous fallait alors choisir des conditions opératoires adaptées à la réalisation des revêtements de siliciures modifiés par différents métaux de la première série de transition.

I - 3 - CHOIX DES CONDITIONS DE CEMENTATION

La détermination des conditions opératoires impluvait le choix de l'agent activant et celui de la composition du ciment.

I - 3 - 1 - Choix de l'agent activant

Le problème est de trouver le réactif qui déclenche simultanément le transport de tous les constituants des ciments envisagés : Si, Cr, Ti, Fe, Co.

Ce choix peut se faire d'une manière indirecte. Comme nous l'avons déjà signalé, la cémentation activée repose sur des réactions de transport qui se réalisent dans des conditions isothermes et sont alors provoquées par des différences d'activités thermodynamiques dans les phases solides : différences d'activité des éléments transportés dans le ciment et dans le revêtement de la pièce traitée. Comme le déplacement des équilibres solide - gaz peut être également provoqué par une différence de température, ces réactions de transport doivent tout aussi bien se produire en l'ab-

sence du métal de base, entre deux zones à températures différentes d'une enceinte non isotherme. Ces conditions opératoires sont d'ailleurs classiquement utilisées comme moyen de cristallogénèse, car elles permettent d'obtenir un dépôt de monocristaux à partir de solides polycristallins (8).

Il est donc possible de vérifier séparément l'efficacité d'un agent activant. C'est ce qui a été fait pour l'iode en étudiant systématiquement les possibilités de transport de toutes les séries d'alliages binaires formés par le silicium avec les métaux qui nous intéressaient. Ce travail, réalisé en collaboration avec deux autres chercheurs du laboratoire, a porté à la fois sur des siliciures purs et des alliages de deux phases en équilibre (9 - 11).

Les essais de transport ont été effectués suivant un mode opératoire classique, dans des ampoules de quartz dont les extrémités étaient portées à des températures différentes et constituaient ainsi la zone d'évaporation et la zone de dépôt.

De leurs résultats, qui sont rassemblés dans le tableau 2, on peut tirer les conclusions suivantes :

- les siliciures binaires de titane, de chrome, de fer et de cobalt se transportent par réaction avec l'iode,
- le déroulement des réactions et leurs produits dépendent de trois paramètres : les activités thermodynamiques des constituants de l'alliage traité, le gradient de température entre la zone d'évaporation et la zone de dépôt, la quantité d'iode présente dans l'ampoule,
- le traitement d'un alliage biphasé, dont les constituants ont des activités bien définies, conduit au dépôt d'une phase unique dont la composition varie seulement en fonction du gradient de température et de la quantité d'iode et qui reste donc constante tant que l'alliage traité est biphasé.

Compte tenu de ces résultats, il était permis de penser que l'iode pourrait également assurer le transport de siliciures ternaires ou même quaternaires des mêmes métaux ; cet halogène pouvait donc constituer un activant pour les traitements de cémentation.

TABLEAU 2

ESSAIS DE TRANSPORT D'ALLIAGES BINAIRES :
Ti-Si, Cr-Si, Fe-Si, Co-Si

Alliage traité	Températures (°C)		Pression d'iode (*) P _o (atm.)	Produit au puits	Résidu à la source
	T ₁ (source)	T ₂ (puits)			
TiSi ₂ - Si	900	1000	0,5 à 1	TiSi ₂	TiSi ₂ - Si
	"	"	> 1	néant	"
	1000	900	> 1	néant	"
	840	920	0,05 à 1	TiSi ₂	"
	"	"	> 1	néant	"
	450	775	0,1 et 0,3	TiSi ₂	"
TiSi - TiSi ₂	800	900	0,1 à 0,5	TiSi	TiSi - TiSi ₂
	"	"	≥ 1	néant	"
	900	800	≥ 1	TiSi ₂	"
Ti ₅ Si ₃ - TiSi	880	1000	0,1 à 0,5	Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₃ - TiSi
	"	"	> 1	très faible transport	"
CrSi ₂ - Si	900	1000	≤ 0,5	Si	CrSi ₂ - Si
	"	"	≥ 1	néant	"
	1000	900	≥ 1	Si	"
CrSi - CrSi ₂	900	1000	0,1 à 1	CrSi ₂	CrSi - CrSi ₂
	"	"	> 1	néant	"
Cr ₅ Si ₃ - CrSi	900	1000	< 0,5	Cr ₅ Si ₃	Cr ₅ Si ₃ - CrSi
	"	"	≥ 0,5	CrSi	"
Cr ₃ Si - Cr ₅ Si ₃	900	1000	0,1 à 0,5	Cr ₃ Si	Cr ₃ Si - Cr ₅ Si ₃

TABLEAU 2

(suite)

$\text{FeSi}_{2\beta} - \text{Si}$	750 " " 825 "	825 " " 750 "	< 0,3 0,3 à 1,5 > 1,5 $\leq 1,5$ > 1,5	néant Si néant néant Si	$\text{FeSi}_{2\beta} - \text{Si}$ " " " "
$\text{FeSi}_{2\alpha} - \text{Si}$	1000 " 1070	1050 " 1050	≤ 1 > 1 > 1	Si néant Si	$\text{FeSi}_{2\alpha} - \text{Si}$ " "
$\text{FeSi} - \text{FeSi}_{2\beta}$	825 " 750	750 " 825	$\leq 1,5$ > 1,5 0,1 à 2	néant $\text{FeSi}_{2\beta}$ néant	$\text{FeSi} - \text{FeSi}_{2\beta}$ " "
$\text{FeSi} - \text{FeSi}_{2\alpha}$	1030 1030 1000	930 830 830	0,5 0,5 0,1 à 2	$\text{FeSi}_{2\alpha}$ $\text{FeSi}_{2\beta}$ $\text{FeSi}_{2\beta}$	$\text{FeSi} - \text{FeSi}_{2\alpha}$ " "
$\text{Fe}_5\text{Si}_3 - \text{FeSi}$	850	970	0,1 à 2	FeSi	$\text{Fe}_5\text{Si}_3 - \text{FeSi}$
$\alpha' - \text{FeSi}$	750	820	0,1 à 2	FeSi	$\alpha' - \text{FeSi}$
$\alpha_2 - \text{Fe}_5\text{Si}_3$	970	1010	0,5 à 1,5	Fe_5Si_3	$\alpha_2 - \text{Fe}_5\text{Si}_3$
$\text{Co}_2\text{Si} - \text{CoSi}$	900	1000	0,2 à 1	CoSi	$\text{Co}_2\text{Si} - \text{CoSi}$

(*) La pression initiale P_0 est définie comme la pression d'iode moléculaire qui régnerait à la température T_1 si l'halogène ne réagissait pas avec les siliciures.

Quelques essais ont d'ailleurs montré que le tétrachlorure de silicium était aussi un agent de transport efficace pour ces siliciures ; des chlorures sont donc d'autres activateurs possibles et il en est probablement de même pour les fluorures.

I - 3 - 2 - Choix du ciment

Pour définir correctement le système de cémentation, il faut prendre comme ciment un alliage préalablement homogénéisé et qui se trouve déjà en équilibre à la température du traitement. L'utilisation d'un mélange de poudres élémentaires est défavorable car ce mélange évolue au cours de la cémentation, ce qui provoque une variation des conditions de dépôt à la surface de la pièce.

Il faut également que les alliages soient bien définis et faciles à préparer en cas d'applications industrielles du procédé. Dans les cémentations par des binaires, ce sont les alliages biphasés qui sont les plus indiqués. En effet, un écart de composition n'aurait pas une très grande importance, les activités thermodynamiques des constituants étant constantes dans un domaine à deux phases, à une température donnée ; par contre, les propriétés d'une phase unique sont beaucoup plus difficiles à définir : elles dépendent de la composition et risquent d'évoluer au cours de la cémentation. Pour les mêmes raisons, les alliages triphasés sont les plus avantageux dans le cas des ternaires. Dans la mesure du possible, nous avons essayé de tenir compte de ces considérations et nous avons d'abord essayé des ciments binaires à deux phases et ternaires à trois phases.

Si l'activant est convenablement choisi, le système de cémentation se comporte comme un couple semi-infini. Malheureusement, il est très difficile de prévoir le chemin de diffusion dans des systèmes ternaires et à fortiori dans des quaternaires. Il faut donc avoir recours à l'expérience et nous avons procédé à des essais systématiques de cémentation par :

- les siliciures binaires et leurs alliages en équilibre, en vérifiant chaque fois que le chemin de diffusion était compatible avec le bilan de matière,
- les siliciures ternaires, en utilisant tour à tour les diffé-

rents alliages tri-, bi- et monophasés et en comparant les revêtements à ceux obtenus à partir des binaires correspondants.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II - 1 - REALISATION DES REVETEMENTS

II - 1 - 1 - Procédé de cémentation

Notre étude ayant pour but de définir les possibilités de revêtement par des siliciures alliés, nous avons adopté un mode opératoire qui permettait de contrôler les conditions de cémentation :

- homogénéisation préalable des ciments afin qu'ils soient en équilibre lors de leur utilisation,
- choix d'activants : iode et tétrachlorure de silicium, qui peuvent être introduits en quantité contrôlée et qui n'apportent pas d'autre impureté que l'halogène,
- réalisation des traitements dans des ampoules dégazées puis scellées après l'introduction de l'activant, de sorte que l'atmosphère de cémentation n'évolue pas au cours du temps.

Ce mode opératoire est intéressant pour une étude fondamentale mais il est évident qu'il ne peut être employé qu'en laboratoire.

Une extension à l'échelle semi-industrielle ne présenterait tout de même pas de difficulté car la cémentation pourrait être aussi bien réalisée dans des creusets ou caisses semi-étanches, avec des halogénures solides comme activant.

II - 1 - 2 - Préparation des échantillons métalliques

Les pièces à revêtir sont des plaquettes rectangulaires de 20 x 10 mm.

Dans l'étude de la cémentation, nous avons utilisé deux lots de niobium de qualité métallurgique :

- des tôles de 1 mm d'épaisseur fabriquées par KAWECKI BERYLCO INDUSTRIES et qui titraient 99,85 %,
- des échantillons de 1,5 mm d'épaisseur fournis par TREFIMETAUX.

Le pouvoir protecteur de certains revêtements a été vérifié sur l'alliage W6 fabriqué par TREFIMETAUX, car cet alliage est considéré par les motoristes comme un matériau de structure éventuel ; il a la composition suivante :

$\text{Nb} - 6\text{W} - 2\text{Zr} - 2\text{Hf} - 0,2\text{C}$.

Comme le niobium pur, il nous a été livré sous forme de plaquettes de 20 x 10 x 1,5 mm.

Tous les échantillons utilisés ont été préparés de la façon suivante :

- polissage mécanique sous eau, avec des papiers au carbure de silicium de granulométrie décroissante :
320, 400 et 600,
- lavage à l'alcool absolu sous ultra-sons.

De plus, il a fallu arrondir très soigneusement les bords des plaquettes destinées aux essais d'oxydation.

II - 1 - 3 - Préparation des ciments

Les siliciures binaires et ternaires de chrome, fer et cobalt ont été préparés suivant un procédé de siliciuration gazeuse qui consiste à traiter les mélanges stoechiométriques des poudres élémentaires en présence d'iode ou de tétrachlorure de silicium.

L'homogénéisation est ainsi beaucoup plus rapide que dans un

frittage en atmosphère inerte. Comme elle s'effectue dans des ampoules qui sont soigneusement dégazées puis scellées après l'introduction de l'agent de transport, la stoechiométrie des produits est parfaitement garantie et leur contamination est très faible.

Seuls les siliciures de titane n'ont pas été préparés directement à partir du métal car celui-ci est fortement oxydé à l'état divisé et il se siliciure difficilement quand il est sous forme d'éponge (12) ; nous sommes alors partis de l'hydrure TiH_2 et nous l'avons décomposé dans les ampoules pendant leur dégazage et avant d'y introduire l'agent de transport et de les sceller.

Les traitements thermiques ont été effectués dans les conditions suivantes : températures voisines de $1000^\circ C$ et durées comprises entre 24 et 48 heures.

Les ampoules ont été ensuite refroidies à l'air sauf celles contenant le siliciure Fe_5Si_3 qui ont été trempées à l'eau ; en effet, cette phase n'est stable qu'entre 825 et $1030^\circ C$ et se décompose en Fe_3Si et $FeSi$ à plus basse température.

Tous les produits ont été contrôlés par diffraction X en montage Seeman Bohlin avec, suivant les cas, les rayonnements K_α du cuivre, du cobalt et du molybdène.

II - 1 - 4 - Préparation des ampoules

La préparation des ampoules utilisées pour les cémentations et les synthèses de siliciures comporte toujours les trois étapes suivantes :

- dégazage,
- introduction de l'agent activant,
- scellement.

Les conditions opératoires sont toutefois différentes suivant la nature de l'activant.

II - 1 - 4 - 1 - Introduction du tétrachlorure de silicium

Après un dégazage à température croissante jusqu'à 500 ou 600°C et sous des pressions inférieures à 10^{-5} torr, l'ampoule est mise en communication avec un réservoir thermostaté de tétrachlorure de silicium liquide.

Il est possible de faire varier la pression d'introduction en modifiant la température du thermostat ; dans la plupart des cas, il s'est avéré qu'elle avait très peu d'influence sur le déroulement des cémentations et des siliciurations ; nous l'avons alors fixée à 80 torr à 25°C.

II - 1 - 4 - 2 - Introduction de l'iode

Les ampoules sont d'abord dégazées sous des pressions inférieures à 10^{-5} torr et jusqu'à une température voisine de 200°C. On y introduit ensuite, par sublimation, l'iode fourni par la réaction à 550°C d'une quantité déterminée du mélange $\text{AgI}-4\text{V}_2\text{O}_5$. Comme cette réaction est quantitative (13), le choix de la prise d'essai de mélange définit la masse d'iode introduite.

II - 2 - EXAMEN DES REVETEMENTS

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer la composition des revêtements : diffraction X, examen métallographique et analyse à la microsonde électronique.

II - 2 - 1 - Diffraction X

Des analyses de phases sont réalisées avec un montage goniométrique en réflexion et le rayonnement K_{α} du cuivre.

Des abrasions successives permettent éventuellement d'examiner différents niveaux du revêtement.

II - 2 - 2 - Métallographie

La préparation des coupes métallographiques s'effectue de la

façon suivante :

- enrobage, soit dans une résine polymérisant à froid (*résine STRUERS "Specifix" chargée en alumine*), soit dans une résine thermodurcissable éventuellement conductrice,
- prépolissage aux papiers abrasifs,
- polissage très léger à la pâte diamantée 7 μ puis 3 μ ,
- finition par frottement électrolytique avec un appareil Relapol-Struers ; la solution utilisée a la composition suivante : 50 ml d'eau distillée, 50 ml de potasse à 4%, 10 ml d'eau oxygénée à 110 volumes.

Ce mode opératoire est préférable à un polissage prolongé à la pâte diamantée car celui-ci provoque un relief très marqué entre les composés durs du revêtement et le substrat métallique beaucoup plus mou. Nous avons toutefois observé qu'un polissage électrolytique trop long pouvait altérer les couches superficielles de certains des revêtements.

Une attaque colorante anodique permet de différencier les différentes couches ; ses conditions sont :

- réactif constitué de 5 g d'acide lactique, 5 g d'acide oxalique, 5 ml d'acide phosphorique à 85 %, 60 ml d'alcool éthylique et 35 ml d'eau distillée,
- tension : 20 volts,
- durée : de 2 à 5 secondes suivant les revêtements.

II - 2 - 3 - Analyse à la microsonde

Les coupes métallographiques des revêtements sont analysées avec une microsonde électronique CAMECA MS 46 équipée de 4 chaînes de comptage, d'un dispositif de déplacement pas à pas et d'un système d'acquisition des données type "*Teleca*". Les images électroniques et les images X permettent respectivement de visualiser les zones biphasées et la distribution des différents constituants.

Les échantillons analysés sont polis à la pâte diamantée pour éliminer les produits superficiels du frottement électrolytique.

II - 3 - ESSAIS D'OXYDATION

Deux types d'essais ont été effectués pour évaluer le pouvoir protecteur des revêtements.

II - 3 - 1 - Essais isothermes

Ces essais ont été effectués :

- soit dans un four régulé, ouvert à l'air ambiant afin de déterminer la durée de vie des pièces protégées,
- soit en thermobalance, sous oxygène pur et sec, ce qui permettait de préciser la cinétique de l'oxydation.

II - 3 - 2 - Essais en cycles thermiques

Les essais en cycles thermiques ont été réalisés dans les conditions définies par la S.N.E.C.M.A. (14). Ces cycles, type SNECMA C - 1200°C, comporte une période de chauffage lent de 25 à 1200°C en 4 heures environ, un maintien de quelques minutes à la température maximale et un refroidissement brutal jusqu'à la température ambiante (fig. 1).

Ces conditions sont beaucoup plus sévères que les maintiens isothermes et que les cycles comportant un chauffage et un refroidissement rapide. Elles rendent mieux compte des contraintes thermiques que les pièces de turbine devraient supporter.

CHAPITRE III

CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE CHROME

III - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - CHROME - SILICIUM

Le système ternaire Nb-Cr-Si a été étudié à 1000°C par H.J. GOLDSCHMIDT (15) ; la section du diagramme d'équilibre proposée par cet auteur est représentée sur la figure 2.

L'existence de la phase θ a été confirmée par KRIPYAKEVICH qui a déterminé la structure du composé ordonné $\text{Nb}_2\text{Cr}_4\text{Si}_5$ (16) ; elle est orthorhombique, de groupe d'espace Ibam , avec les paramètres suivants :

$$a = 7,51 \text{ \AA}, b = 15,83 \text{ \AA} \text{ et } c = 4,92 \text{ \AA}.$$

Nous avons d'ailleurs synthétisé cette phase par réaction de poudres entre 1100 et 1250°C ; son diagramme de diffraction X correspond bien aux données de KRIPYAKEVICH et elle est isotype avec un siliciure de vanadium, V_6Si_5 , que nous avons eu l'occasion d'étudier au laboratoire (17).

Par contre, nous n'avons pas réussi à préparer la phase β annoncée par GOLDSCHMIDT et qui serait, d'après lui, la variété de haute température $\text{Nb}_5\text{Si}_3\beta$ stabilisée par le chrome. Il est vrai que les alliages étudiés par cet auteur étaient préparés de manière différente, par fusion puis recuit à 1000°C ; il est possible que la phase β se soit maintenue à l'état métastable alors qu'elle ne se serait pas formée à 1000°C.

L'examen des revêtements nous a d'ailleurs conduit à envisager

l'existence de deux nouvelles phases et il nous a paru utile de reprendre l'étude du système ternaire à 1200°C, température la plus couramment utilisée pour les traitements de cémentation.

Nous avons ainsi isolé une phase que nous désignerons par κ et qui serait en équilibre au moins avec θ , NbSi_2 et Nb_5Si_3 ; elle répond comme la phase θ à la formule $(\text{T}, \text{T}')_6\text{Si}_5$ mais elle est nettement plus riche en niobium ; ses teneurs en métaux varient dans un large domaine et ses compositions limites correspondent sensiblement à $\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{44}\text{Si}_{45}$ et $\text{Cr}_{28}\text{Nb}_{27}\text{Si}_{45}$. Les diagrammes de poudres indiquent d'ailleurs une variation continue de ses paramètres cristallins (tableau 3) mais nous n'avons pas réussi à les indexer.

Une deuxième phase inconnue a été détectée dans les revêtements ; elle aurait pour formule $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ mais nous ne sommes pas parvenu à l'isoler avec certitude par réaction de poudres. En effet, nous avons rencontré deux difficultés dans l'étude des alliages ternaires relativement pauvres en silicium et riches en niobium. Leur homogénéisation était probablement perturbée par une réaction parasite avec la paroi de silice des ampoules. D'autre part, les clichés de diffraction des produits étaient très compliqués et nous n'avons pas réussi à les dépouiller.

Pour résoudre ce problème, il faudrait adopter des conditions opératoires différentes : préparation des alliages par fusion et recuit prolongé en l'absence de silice et analyse à la microsonde électronique ; on pourrait ainsi sélectionner les produits monophasés et déterminer avec certitude leur composition et leur diagramme de diffraction X. Nous n'avons pas pu réaliser cette étude car nous ne disposions pas des moyens nécessaires ; les nouveaux équipements du laboratoire devraient permettre de l'entreprendre dans un proche avenir.

Dès à présent, nous pouvons tout de même affirmer que les données de GOLDSCHMIDT sont erronées. Les phases θ et τ existent bien mais la phase β doit être remplacée par deux nouvelles siliciures ternaires au moins : κ et $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$. L'étude de ces alliages et celle des revêtements de cémentation nous permettent de proposer un nouveau tracé partiel du diagramme d'équilibre à 1200°C (Figure 3).

TABLEAU 3

DISTANCES RETICULAIRES d_{hkl} MESUREES SUR DES ECHANTILLONS DE κ

DE COMPOSITIONS : $\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{44}\text{Si}_{45}$ ET $\text{Cr}_{28}\text{Nb}_{27}\text{Si}_{45}$.

INTENSITES OBSERVEES.

d_{hkl} (Å)		I
$\text{Cr}_{11}\text{Nb}_{44}\text{Si}_{45}$	$\text{Cr}_{28}\text{Nb}_{27}\text{Si}_{45}$	
3,564	3,463	m
3,056	2,982	m
2,961	2,891	m ⁺
2,699	2,642	tf
2,597	2,526	tf
2,526	2,477	m
2,492	2,434	tf
2,412	2,363	f
2,378	2,330	f
2,360	2,304	m
2,298	2,249	M
2,241	2,192	TF
2,201	2,154	F
2,153	2,103	f
2,125	2,080	m ⁺
2,111	2,065	tf
2,049	2,004	f
2,021	1,978	f

III - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION

III - 2 - 1 - Influence de la composition du ciment

Des essais de cémentation du niobium pur ont été d'abord effectués entre 1100 et 1250°C afin de déterminer l'influence de la composition du ciment. Leur durée a été fixée à 24 heures.

Nous décrivons ci-dessous les revêtements obtenus avec les différents alliages du domaine $\text{Cr}_3\text{Si-Si}$.

- CrSi_2 et alliages biphasés $\text{CrSi}_2\text{-Si}$

Ces ciments assurent une simple siliciuration du niobium avec formation d'une couche du disiliciure NbSi_2 sensiblement pur.

- Alliages bi- et monophasés $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $0,35 \leq x \leq 0,65$

Ces alliages fournissent des revêtements ternaires qui comportent quatre couches régulières (Fig. 4). Du métal vers la surface, elles sont respectivement constituées de :

- . Nb_5Si_3 , pur au voisinage du métal et qui contient 1 à 2 at% de chrome près de la couche supérieure,
- . NbSi_2 sensiblement pur,
- . une zone qui a comme composition moyenne :
27 at% Cr, 30 at% Nb et 43 at% Si,
- . enfin, θ de composition $(\text{Cr}_{1-y}\text{Nb}_y)_6\text{Si}_5$ avec y croissant de 0,2 à la surface jusqu'à 0,4 à l'interface avec la couche sous-jacente.

Les images électroniques montrent que la zone située entre NbSi_2 et θ est en fait biphasée, avec des précipités d'un siliciure riche en niobium dans une matrice de la phase θ (Fig. 4 et 5).

Nous avons pu analyser des précipités assez gros qui se trouvaient dans des revêtements de cémentation par le monosiliciure de chrome. Leur composition est voisine de : 24 at% Cr, 38 at% Nb et 38 at% Si. Il s'agit donc de l'une des nouvelles phases signalées précédemment, de formule $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$, et qui est en équilibre avec θ .

Si la séquence des couches reste la même dans tout le domaine étudié, leurs épaisseurs varient en fonction de la composition du ciment. Quand celui-ci s'enrichit en silicium, l'épaisseur relative de la couche de disiliciure augmente ; parallèlement, la couche de Nb_5Si_3 et la zone biphasée : $\theta - \text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$, deviennent de plus en plus minces par rapport aux deux autres, de sorte que les précipités finissent par former une couche presque continue (Fig. 5).

D'autre part, l'examen de coupes métallographiques en lumière polarisée a montré que la cristallisation de la couche de disiliciure changeait suivant les conditions de cémentation (Fig. 6). Dans les échantillons traités par un alliage biphasé $\text{Cr}_5\text{Si}_3 - \text{CrSi}$, cette couche est basaltique à gros grains. Elle cristallise en aiguilles fines lorsque le ciment est constitué de CrSi et CrSi_2 . Enfin, dans les revêtements réalisés à partir du monosiliciure de chrome, la couche de NbSi_2 présente les deux types de cristallisation : en aiguilles au voisinage du métal et basaltique dans sa partie externe.

De telles différences de cristallisation ont été mises en évidence après des traitements de siliciuration du niobium, effectués avec du silicium pur et à des températures différentes (18) :

- aux températures inférieures ou égale à 1150°C , les couches de disiliciure cristallisent en "*aiguilles*" (Fig. 7a)
- au-dessus de cette température, elles présentent la même cristallisation au voisinage du métal mais comportent également une zone superficielle à gros grains équiaxes (Fig. 7b).

Deux observations faites sur ces revêtements indiquent une relation entre l'état de cristallisation et les contraintes qui se développent au cours de la siliciuration :

- d'une part, la zone équiaxe est plus épaisse aux angles des échantillons où les tensions sont les plus importantes (Fig. 7c),
- d'autre part, la recristallisation superficielle des couches est plus rapide pendant leur formation que pendant leur recuit à la même température (Fig. 7d).

Comme SLAMA l'a suggéré (6), il semble donc que la structure des couches de diffusion soit conditionnée par le niveau des contraintes de croissance et leur mode de relaxation.

- Cr_5Si_3

Les résultats sont très sensibles à la composition du siliciure.

Quand il est suffisamment riche en silicium, il se forme un revêtement qui comporte les couches suivantes (Fig. 8) :

- . une couche de Nb_5Si_3 , binaire au voisinage du métal mais qui dissout jusqu'à 10 at % de chrome dans sa zone externe,
- . une couche monophasée dont la composition varie de $Cr_{24}Nb_{30}Si_{46}$ à $Cr_{28}Nb_{26}Si_{46}$ vers l'extérieur ; il s'agit vraisemblablement de la phase κ déjà signalée,
- . enfin, une couche de θ qui contient des précipités de $Nb_3Cr_2Si_3$ au voisinage de κ .

Par contre, si le siliciure Cr_5Si_3 est riche en métal, il se produit un transport chimique du niobium vers le ciment et les pièces traitées sont attaquées.

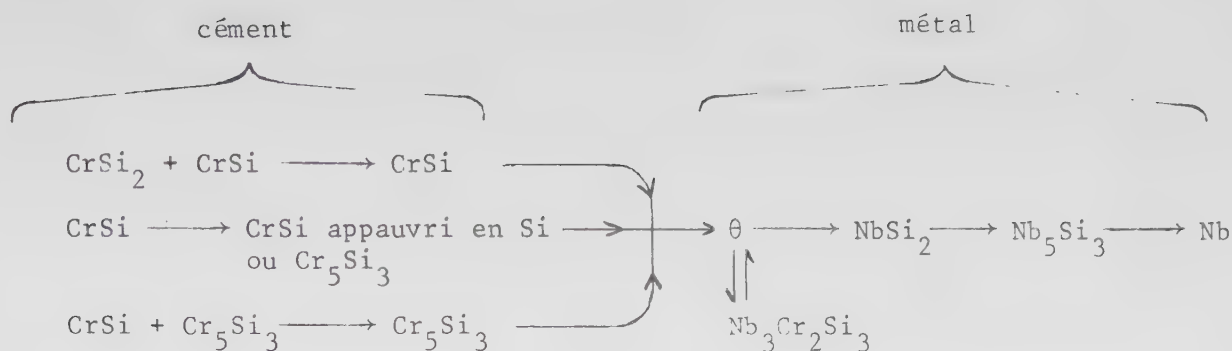
- Alliages biphasés Cr_3Si - Cr_5Si_3

On observe la même attaque qu'avec le siliciure Cr_5Si_3 riche en métal et il ne se forme pas de revêtement.

- Remarques sur les chemins de diffusion

Il convient de souligner que les revêtements obtenus à partir des alliages : $CrSi_2$ - $CrSi$, $CrSi$ et $CrSi$ - Cr_5Si_3 , ne se différencient pas seulement par les épaisseurs de leurs couches mais aussi par leur composition bien que les phases restent les mêmes.

En effet, ces trois alliages constituent des couples de diffusion différents avec le métal de base. Le bilan de matière implique qu'ils s'appauvrissent en silicium et les chemins de diffusion peuvent être schématisés de la façon suivante :



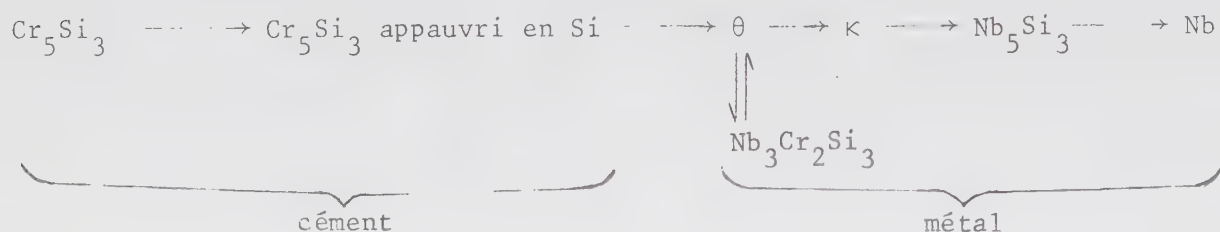
Suivant l'alliage Cr-Si, ces chemins de diffusion passent par CrSi ou Cr_5Si_3 qui se forment tous deux dans le cément. Dans tous les cas, ils se poursuivent à travers la phase θ , avec une partie virtuelle dans le domaine biphasé $\theta - \text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$, et ils passent enfin par NbSi_2 et Nb_5Si_3 . Cependant, la phase θ ne doit pas avoir la même composition quand elle est en équilibre avec CrSi et avec Cr_5Si_3 .

Ceci est confirmé par les résultats des analyses à la microsonde (Tableau 4). L'enrichissement du cément en chrome s'accompagne d'une diminution de la concentration superficielle des revêtements en chrome et en silicium. La différence est très sensible entre ceux obtenus à partir des deux alliages biphasés : CrSi-CrSi₂ et CrSi-Cr₅Si₃. Elle l'est beaucoup moins entre ceux formés à partir du monosiliciure pur et mélangé à CrSi₂ ; dans ces deux cas , le chemin de diffusion passe probablement par CrSi.

TABLEAU 4

Cément	Composition superficielle de la couche θ (at %)		
	Cr	Nb	Si
CrSi - CrSi ₂	41,5	10,5	48,0
CrSi	41,5	11,5	47,0
Cr ₅ Si ₃ - CrSi	39,5	15,0	45,5
Cr ₅ Si ₃	38,5	17,0	44,5

Quand le ciment est constitué par le siliciure Cr_5Si_3 pur, la phase θ s'appauvrit encore en chrome et en silicium. Le chemin de diffusion change et devient probablement :



Ce processus ne peut s'établir que dans un domaine de composition très étroit de Cr_5Si_3 . En effet, si cette phase se transformait en Cr_3Si , il se produirait un transport chimique du niobium avec formation de phases ternaires dans le ciment et non pas sur la pièce traitée.

III - 2 - 2 - Cémentation d'échantillons siliciurés par des alliages $\text{Cr}_1\text{-Si}$ avec $0,35 \leq x \leq 0,65$

Nous avons également réalisé des essais de cémentation sur des échantillons de niobium préalablement revêtus d'une couche du disiliciure NbSi_2 .

Comme on pouvait le prévoir, le traitement par les siliciures de chrome a alors les mêmes effets que s'il était réalisé directement sur le métal. Il provoque la formation d'une couche superficielle de la phase θ qui contient des précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ au voisinage de NbSi_2 ; la couche de disiliciure se développe et une couche de Nb_5Si_3 apparaît au contact du métal (Fig. 9).

On observe d'ailleurs les mêmes changements de cristallisation de la couche de disiliciure : cristallisation à gros grains avec les ciments biphasés $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{-CrSi}$, à aiguilles fines avec les alliages CrSi-CrSi_2 et une combinaison des deux avec le monosiliciure CrSi (Fig. 10). De plus, la couche initiale recrystallise quand la cémentation est effectuée avec les alliages riches en chrome.

III - 2 - 3 - Cinétique de croissance des revêtements à couche superficielle θ

Nous avons choisi assez arbitrairement d'étudier les revêtements

résultant de la cémentation par l'alliage $\text{Cr}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$.

Nous avons d'abord vérifié que la cémentation était pratiquement insensible au choix de la pression de l'agent activant ; dans une série d'essais isochrones à 1150°C, la pression d'iode a été modifiée entre 0,1 et 1 atmosphère sans conséquence pour la composition du revêtement.

La température est donc le seul facteur opératoire important. Son influence a été précisée en suivant la croissance des différentes couches au cours de traitements isothermes à 1100, 1150, 1200 et 1250°C respectivement. Les variations correspondantes d'épaisseur sont représentées sur la figure 11 en fonction de la racine carrée du temps.

Toutes les isothermes sont sensiblement linéaires mais elles présentent une ordonnée positive à l'origine qui devient très grande à 1200 et 1250°C. Il semble donc que la diffusion ne soit pas immédiatement le processus régulateur.

La cémentation s'accélère nettement lorsque la température de traitement augmente ; la couche formée du siliciure Nb_5Si_3 et la zone biphasée $\theta - \text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ restent très minces dans l'intervalle étudié mais les pentes des isothermes correspondant aux deux couches prépondérantes (NbSi_2 et θ pur) sont sensiblement doublées entre 1100 et 1250°C (Tableau 5).

TABEAU 5

Température °C	Ordonnées à l'origine (μ)		Constantes paraboliques ($\mu/\text{h}^{1/2}$)		$\frac{K_{\text{NbSi}_2}}{K_\theta}$
	$e_{\theta 0}$	$e_{\text{NbSi}_2 0}$	K_θ	K_{NbSi_2}	
1100	0	0	1,8	4,1	2,3
1150	0,7	0,7	1,9	4,5	2,4
1200	3,5	6,5	2,8	7,5	2,7
1250	3	5	3,5	10	2,9

Le rapport de ces deux pentes varie par contre assez peu et, compte tenu des écarts à l'origine, celui des épaisseurs réelles $e_{\text{NbSi}_2}/e_\theta$ varie entre 2,2 à 1100°C et environ 2,5 à 1250°C.

Nous avons également précisé la cinétique de croissance des revêtements sur des échantillons préalablement siliciurés. Elle est sensiblement la même que lors du traitement du niobium pur dans la mesure où la composition du ciment et la température sont fixées. Seule la croissance de la couche de disiliciure est ralentie en fonction de son épaisseur initiale.

Les analogies apparaissent nettement dans le tableau 6 qui précise la constitution des revêtements formés sur des échantillons de niobium bruts et préalablement siliciurés, par des traitements de 8 et 24 heures à 1150°C avec l'alliage $\text{Cr}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$.

TABLEAU 6

Epaisseur initiale de NbSi_2 (μ) e_0	Epaisseur des couches du revêtement (μ)				
	NbSi_2		θ pur	Zone à deux phases $\theta\text{-Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$	Nb_5Si_3
	e_1	$e_1 - e_0$	e_2	e_3	e_4
0	13	13	6	1	1
20	30	10	6	1	1
32	40	8	7	1	1
39	44	5	6	1	1
46	47	1	6	1	1
0	23	23	10	2	1 - 2
12	35	23	10	2	1 - 2
21	42	21	10	2	1 - 2
28	48	20	10	2	1 - 2
35	51	16	10	2	1 - 2

III - 3 - ESSAIS DE SILICIURATION DES REVÊTEMENTS A COUCHE SUPERFICIELLE θ

Pour accroître le pouvoir protecteur des revêtements à couche superficielle θ , nous avons pensé qu'il pourrait être utile de les enrichir en silicium et de transformer les phases θ et $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ en un mélange de disiliciures de chrome et de niobium.

Cette transformation est réalisable par siliciuration mais le choix des conditions opératoires est un facteur important.

Nous décrirons successivement les résultats des essais de siliciuration par le silicium pur, par des alliages CrSi_2 -Si très riches en disiliciure, et par le disiliciure de titane.

III - 3 - 1 - Siliciuration par le silicium pur

La siliciuration par le silicium pur est très rapide aux températures voisines de 1000°C et la couche biphasée : CrSi_2 - NbSi_2 , se décolle fréquemment de la couche sous-jacente de disiliciure de niobium pur (Fig. 12). Comme la siliciuration s'accompagne d'un accroissement de volume de la couche superficielle, il doit apparaître des tensions que le disiliciure de niobium n'arrive pas à absorber par déformation et qui provoquent donc la desquamation.

On pouvait supposer que la relaxation de ces contraintes serait facilitée par un ralentissement de la siliciuration et des ciments moins actifs ont été essayés.

- Remarque

Cette étude a apporté des précisions sur la diffusion dans le disiliciure de niobium ; en effet, l'examen des revêtements obtenus témoigne de la diffusion préférentielle du silicium car la couche intermédiaire de NbSi_2 pur comporte deux zones distinctes : la plus externe résulte toujours de la première cémentation alors que l'autre, adjacente au métal, s'est formée au cours du deuxième traitement de siliciuration (Fig. 13).

III - 3 - 2 - Siliciuration par des alliages CrSi_2 -Si très riches en disiliciure

A 1000°C , la siliciuration est encore très rapide ; la transformation des phases θ et $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ est totale au bout de 10 minutes. La couche superficielle biphasée reste tout de même adhérente, mais l'examen des coupes métallographiques montre des fissures qui se développent à l'intérieur de la couche sous-jacente de disiliciure de niobium pur, parallèlement à ses interfaces (Fig. 14).

Afin de préciser cette observation, nous avons abaissé la température de traitement à 900°C , ralentissant ainsi la siliciuration. Nous avons retrouvé des fissures du même type et constaté qu'elles apparaissaient lorsque la zone superficielle était totalement siliciurée, soit au bout de 25 minutes environ (Fig. 15). La formation de ces défauts est d'ailleurs très reproductible dans des revêtements identiques ; les fissures s'alignent dans le disiliciure de niobium à une distance sensiblement constante de son interface avec la couche superficielle biphasée.

Ce phénomène peut être relié à la desquamation observée lors des traitements par le silicium pur, en tenant compte de la différence entre les vitesses de siliciuration. Quand celle-ci est très rapide, le disiliciure de niobium ne peut pas participer à l'accommodation des contraintes et celles-ci s'accumulent à l'interface $\text{NbSi}_2/\text{NbSi}_2\text{-CrSi}_2$, conduisant au décollement de la couche superficielle. Si la siliciuration est plus lente, les contraintes se développent dans la couche de disiliciure qui se trouve en tension dans une zone externe et en compression du côté du métal ; il s'ensuit une fissuration à l'intérieur de cette couche.

III - 3 - 3 - Siliciuration par le disiliciure de titane

Le disiliciure de titane assure également la transformation des phases θ et $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ en un mélange de disiliciures de chrome et de niobium ; il permet en plus d'introduire une quantité non négligeable de titane à la surface des revêtements.

L'examen micrographique montre la formation d'une couche superficielle qui se différencie nettement de la zone biphasée sous-jacente

(Fig. 16 a) ; elle est constituée de solutions solides $(Cr_{1-x}Ti_x)Si_2$, de structure hexagonale type C40, dont on sait que la composition varie dans un large domaine : $0 \leq x \leq 0,8$.

Quand la température de traitement augmente, la teneur des revêtements en titane croît dans des proportions assez surprenantes. En effet, si à 1000 et 1100°C ce métal reste localisé dans une fine couche superficielle (8 μ environ après 16 h à 1000°C), à 1200°C il se propage dans toute la zone biphasée et commence même à diffuser dans la couche de disiliciure de niobium pur (Fig. 16 b).

Il est à noter que les revêtements obtenus dans ces conditions ne présentent aucun des défauts précédents, fissuration ou desquamation. Il est difficile d'expliquer cette différence si ce n'est par une vitesse de siliciuration plus faible et peut-être aussi par la présence de la solution solide en surface.

III - 4 - STABILITE THERMIQUE DES REVETEMENTS A COUCHE SUPERFICIELLE θ

La stabilité thermique des revêtements à couche superficielle θ a été étudiée entre 1100 et 1400°C. Ils subissent deux modifications par suite de la diffusion avec le substrat métallique (Fig. 17) :

- la couche du siliciure Nb_5Si_3 se développe comme prévu,
- il apparaît de plus une nouvelle zone de diffusion entre le disiliciure de niobium et les précipités de $Nb_3Cr_2Si_3$ qui se rassemblent en une couche continue.

Cette zone est constituée en majeure partie de la phase κ . Celle-ci est pure au voisinage de $NbSi_2$ et elle est alors très riche en niobium avec une formule limite voisine de $Cr_{12}Nb_{43}Si_{45}$. Dans la zone externe, la phase κ est mélangée avec $Nb_3Cr_2Si_3$ et elle s'enrichit en chrome ; la présence de $Nb_3Cr_2Si_3$ complique alors son analyse mais il semble qu'elle atteigne approximativement la composition $Cr_{25}Nb_{30}Si_{45}$.

Par endroits, et surtout aux angles des plaquettes, la phase κ apparaît également sous forme d'ilôts entre les couches de $NbSi_2$ et de Nb_5Si_3 (Fig. 18). Cette observation n'est pas incompatible avec le diagram-

me d'équilibre du système ternaire puisque nous avons montré que κ peut se mettre en équilibre avec les deux siliciures de niobium. D'autre part, nous avons constaté dans les essais de cémentation que le chrome diffusait dans le disiliciure de niobium bien qu'il y soit très peu soluble.

La structure des revêtements de diffusion indique d'ailleurs un équilibre entre les deux nouvelles phases, κ et $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$.

Les cinétiques de croissance de la couche de diffusion et de celle de Nb_5Si_3 ont été établies à 1100, 1200, 1300 et 1400°C. Elles sont paraboliques comme le montre la figure 19.

L'évolution des revêtements est relativement lente jusqu'à 1200°C, la formation de la phase Nb_5Si_3 étant elle-même moins rapide dans le système ternaire que dans le couple Nb-NbSi₂ (Fig. 20).

CHAPITRE IV

CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE TITANE

IV - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - TITANE - SILICIUM

Nous n'avons trouvé aucune publication qui précise la constitution du système ternaire Nb-Ti-Si. Les seules données bibliographiques concernent les solubilités mutuelles des deux disiliciures : à 800°C, NbSi₂ dissout jusqu'à 15 at % de titane (*45 mole % de TiSi₂*), alors que TiSi₂ dissout seulement 1 at % de niobium (*3 mole % NbSi₂*) (19).

IV - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION

IV - 2 - 1 - Influence de la composition du ciment

Le niobium a d'abord été traité à 1000°C par une série d'alliages dont les compositions couvraient toute l'étendue du système binaire, entre le titane et le silicium purs.

Ces essais ont donné les résultats suivants :

- à partir de tous les alliages plus riches en silicium que Ti₅Si₃, il se forme essentiellement une couche de disiliciure de niobium qui contient un peu de titane en surface,
- les ciments constitués de titane pur ou mélangé à Ti₅Si₃ conduisent uniquement à un dépôt de ce métal.

Ces deux domaines sont limités par le siliciure Ti_5Si_3 qui présente un certain domaine d'homogénéité et dont le comportement dépend de sa composition. Saturé en titane, il est inerte vis-à-vis du niobium, alors que plus riche en silicium, il peut assurer une siliciuration.

IV - 2 - 2 - Siliciuration par les siliciures de titane

Nous avons comparé, à $1100^{\circ}C$, la siliciuration du niobium par des alliages $TiSi-TiSi_2$ et Ti_5Si_3-TiSi .

L'enrichissement du ciment en silicium a les conséquences suivantes :

- la croissance du disiliciure s'accélère nettement, bien que sa cinétique soit toujours parabolique (Fig. 21)
- la concentration en titane augmente à la surface du revêtement ; elle atteint 13 at % environ dans un échantillon traité par un alliage riche en $TiSi_2$ alors qu'elle ne dépasse pas 5 at % quand le ciment contient le siliciure Ti_5Si_3 ,
- enfin, la couche de Nb_5Si_3 qui se forme au contact du métal est de plus en plus mince et l'interface $NbSi_2-Nb_5Si_3$ devient assez tourmentée, alors qu'elle est parfaitement régulière quand le ciment est riche en titane (Fig. 22).

De telles irrégularités apparaissent également dans les revêtements élaborés à partir du silicium pur et elles sont alors d'autant plus marquées que la température de siliciuration est plus basse (18).

Nous nous sommes bornés à constater ces irrégularités car il nous paraît difficile d'en donner une explication irréfutable.

IV - 2 - 3 - Dépôt de titane

Le traitement du niobium par le titane en présence d'iode conduit à la formation d'une zone superficielle de solutions solides ; l'iode est un agent de transport efficace et l'interdiffusion des deux métaux est rapide à des températures modérées, voisines de 900 ou $1000^{\circ}C$.

Le contrôle de la pureté et de la composition des revêtements est tout de même délicat, surtout quand l'obtention de revêtements riches en titane est recherchée et que ce métal est donc utilisé à l'état libre comme donneur.

Le choix de la qualité de ce dernier a alors une grande influence sur la pureté des solutions solides formées. Celles-ci présentent en effet l'inconvénient de dissoudre facilement des éléments comme l'oxygène ou l'azote, qui les fragilisent. Ainsi, les traitements par du titane sous forme de poudre ou d'éponge, très difficile à dégazer, fournissent des revêtements d'aspect gris mat et dans lesquels la présence d'impuretés se traduit par un net accroissement de la dureté. Pour obtenir des revêtements brillants et de bonne qualité, il faut utiliser le titane sous forme de copeaux et purifier soigneusement l'atmosphère de cémentation.

Ces précautions étant prises, il subsiste des difficultés dans le contrôle de la composition et de l'uniformité du revêtement. La diffusion à l'état solide étant très rapide, la composition et l'épaisseur de la zone de solutions solides sont fortement influencées par la vitesse d'apport du titane à la surface du métal de base ; or celle-ci dépend de nombreux facteurs opératoires qui se classent en deux catégories :

- certains conditionnent la cinétique des réactions entre le titane et l'iode ; il s'agit de la pression d'iode et de la concentration ou l'activité thermodynamique du métal, suivant que celui-ci est utilisé pur à des granulométries différentes, ou dilué dans une poudre inerte, ou enfin sous forme de composé ou d'alliage,
- d'autres, que nous qualifierons de géométriques, agissent sur le transfert des réactifs gazeux en modifiant les distances entre source et substrat.

Les essais effectués dans les mêmes conditions de durée, température et pression d'iode, montrent que le gain de poids et la teneur superficielle en titane des échantillons varient dans le même sens que la concentration du métal dans le donneur. Ainsi, l'utilisation d'un cément assez dense de copeaux de petites dimensions permet de réaliser des

revêtements épais et pauvres en niobium, alors que la dilution des copeaux dans une poudre inerte, constituée par exemple du siliciure Ti_5Si_3 , se traduit par un appauvrissement de la zone de diffusion en titane.

D'autre part, dans des essais effectués à $1000^{\circ}C$ avec un ciment non dilué, nous avons constaté que la composition des revêtements variait suivant la pression d'iode, tant que celle-ci restait inférieure à 0,5 atmosphère. C'est seulement au-dessus de cette valeur que le gain de poids des échantillons dépend uniquement de la durée de traitement et croît en fonction de celle-ci suivant une loi parabolique (Fig. 23) ; dans la majeure partie du revêtement, le gradient de concentration en titane en fonction de la pénétration est alors fixé avec un maximum à la surface compris entre 85 et 90 % en masse (Fig. 24).

Toutefois, contrairement à ce que ces résultats pourraient laisser supposer, la zone de diffusion n'est pas parfaitement uniforme. Elle présente des irrégularités dans toutes les parties de l'échantillon qui sont en contact avec les copeaux ; la solution solide y est en effet plus riche en titane, sa teneur peut approcher de 100 %, et la pénétration est plus grande.

Il apparaît donc que la géométrie du système de cémentation est également un facteur important, le transfert des réactifs gazeux étant influencé par la distance source-substrat.

Les irrégularités du revêtement sont encore plus marquées si les copeaux de titane sont dilués dans une poudre inerte. Elles disparaissent par contre lorsque le ciment est constitué d'un alliage pulvérulent de titane et d'un métal non réactif comme le molybdène ou le niobium lui-même. Dans ces conditions, la zone de diffusion est uniforme mais sa composition dépend non seulement de la température et de la durée du traitement mais aussi de la composition de l'alliage et de la pression d'iode.

On remarquera enfin que l'influence de la température sur la croissance du revêtement ne se traduit pas par une simple loi exponentielle d'Arrhénius, ce qui confirme l'interférence entre la réaction chimique de transport et le processus de diffusion à l'état solide.

L'application du procédé est donc assez délicate et nécessite

chaque fois une mise au point particulière.

IV - 2 - 4 - Siliciuration des zones superficielles de solutions solides niobium - titane

Comme les traitements directs par les siliciures de titane n'avaient fourni que des revêtements de disiliciure de niobium faiblement allié au titane, nous avons essayé de déposer successivement ce métal et le silicium.

Nous avons également rencontré des difficultés dans la siliciuration des zones superficielles de solutions solides niobium - titane. Lorsque celles-ci sont très riches en titane (70 à 80 % en masse), les revêtements de siliciures sont peu adhérents et ont tendance à se désagréger au refroidissement.

Cette fragilité résulte probablement d'une mauvaise accommodation des contraintes dans ces revêtements à deux phases : NbSi_2 saturé en titane et TiSi_2 .

IV - 3 - CONCLUSION

Il est donc difficile, par cémentation, de revêtir le niobium par des siliciures fortement alliés au titane ; le titane et le silicium ne se déposent pas simultanément et leurs dépôts successifs conduisent à des revêtements fragiles et peu adhérents.

Au cours de cette étude, nous avons d'ailleurs appris que les revêtements à forte teneur en titane n'étaient pas une solution idéale pour la protection des alliages de niobium. Aux températures d'utilisation, leur résistance à l'oxydation est relativement faible et leur composition évolue assez rapidement par diffusion avec le substrat (20) ; de plus, ils risquent d'altérer les alliages renforcés par une dispersion de carbure car une ségrégation du carbone se produit dans les phases riches en titane (21).

De ce fait, nous n'avons pas poursuivi dans cette voie et nous

nous sommes tourné vers deux autres éléments d'alliage : le fer et le cobalt.

L'étude de la cémentation par les siliciures de titane n'a tout de même pas été inutile car elle a apporté quelques précisions sur la constitution du système ternaire Nb-Ti-Si au voisinage de 1000°C.

Ses résultats indiquent en effet les équilibres suivants :

- de TiSi_2 , TiSi et Ti_5Si_3 avec NbSi_2
- et de Ti_5Si_3 avec le niobium pur.

Il n'existe probablement pas de nouvelle phase ternaire et Ti_5Si_3 doit être également en équilibre avec Nb_5Si_3 .

Ces déductions nous permettent donc de proposer un tracé approximatif de la section à 1000°C (Fig. 25).

CHAPITRE V

CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE FER

V - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - FER - SILICIUM

Les équilibres des alliages ternaires Nb-Fe-Si ont fait l'objet d'une seule étude systématique : celle de H.J. GOLDSCHMIDT (22) qui a proposé le diagramme à 1000°C que nous avons représenté sur la figure 26. Toutefois, l'auteur lui-même indique que plusieurs des phases mentionnées restent hypothétiques par suite de difficultés rencontrées dans leur homogénéisation et leur définition. D'autre part, il n'a réussi à indexer aucun des clichés de poudres qu'il attribue à chacune des phases.

L'existence de la phase T_3 a tout de même été confirmée. Elle a été désignée depuis par la lettre E (23) et sa structure est orthorhombique, de type $TiNiSi$, avec les paramètres :

$$a = 7,11 \overset{\circ}{\text{\AA}}, b = 5,29 \overset{\circ}{\text{\AA}} \text{ et } c = 11,25 \overset{\circ}{\text{\AA}}.$$

Une autre phase de composition voisine de $NbFeSi_2$ a été mise en évidence par MARKIV (24). Elle appartient à la série des phases V, de formules $T_4T'_4Si_7$, qui ont été étudiées par JEITSCHKO et al (25) ; elle est quadratique, de groupe d'espace $I 4/mmm$, avec les paramètres :

$$a = 12,652 \overset{\circ}{\text{\AA}} \text{ et } c = 4,981 \overset{\circ}{\text{\AA}}.$$

Compte-tenu des incertitudes qui subsistaient dans les données bibliographiques, nous avons jugé bon d'examiner à nouveau la partie du

diagramme d'équilibre qui pouvait nous servir pour l'interprétation des résultats des cémentations. Nous n'avons donc retenu que les alliages dont les teneurs en silicium se situent entre 35 et 70 at % et nous avons étudié leurs équilibres à 1200°C.

Ce travail nous a conduit à modifier considérablement le tracé de H.J. GOLDSCHMIDT (Fig. 27). En plus des phases E et V, il existe deux nouveaux siliciures ternaires que nous désignons par X et W et dont les formules respectives sont approximativement NbFeSi_2 et $\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{Si}_5$ (Tableau 7).

TABLEAU 7

Phases	Composition (at %)			Formule
	Nb	Fe	Si	
X	23	27	50	NbFeSi_2
W	38	18	44	$\text{Nb}_4\text{Fe}_2\text{Si}_5$

Ces nouvelles phases n'ont été isolées qu'à l'état de poudres et leurs clichés de diffraction n'ont pas été indexés. Les systèmes de raies correspondants sont précisés dans le tableau 8 avec ceux des phases E et V.

TABLEAU 8

DISTANCES RETICULAIRES ET INTENSITES DES RAIES DE DIFFRACTION
DES PHASES E, V, X ET W

E		V		X		W	
3,273	m	3,252	f	3,792	m	3,363	f
3,112	F	3,222	mf	3,252	mf	3,302	mf ⁺
2,374	TF	3,162	mf	2,980	mf	3,274	ttf
2,357	M	2,978	f	2,777	mf	3,220	ttf
2,255	F	2,868	m	2,584	f	3,121	tf
2,225	M	2,612	m	2,526	f	3,072	mf ⁺
2,004	M	2,491	m	2,459	f	2,988	f
1,993	M	2,400	mf	2,328	M	2,866	tf
1,907	m	2,252	TF	2,239	TF	2,788	ttf
1,898	f	2,237	M	2,169	f	2,746	tf
1,838	M	2,171	m	2,151	M	2,591	mf
1,829	M	2,112	M	2,135	F	2,535	mf
		1,956	f	2,125	M ⁻	2,485	M
		1,935	tf	2,074	tf	2,416	mf
		1,910	m	2,037	m	2,373	f
		1,868	m	2,004	m	2,355	mf
		1,836	ttf	1,935	F	2,315	mf
		1,788	mf	1,874	M	2,286	TF
						2,251	F
						2,242	M ⁺
						2,200	M
						2,165	m
						2,131	m
						2,119	M ⁺
						2,105	F
						2,079	m
						2,066	m
						2,038	f
						2,004	f
						1,979	f
						1,946	f

Nous avons précisé la nature des revêtements formés par traitement du niobium pur avec des ciments de composition variable dans le domaine $\text{FeSi}_2\alpha\text{-Fe}_5\text{Si}_3$. Pour cela, des essais ont été effectués entre 1000 et 1250°C, sans chercher à déterminer les cinétiques de croissance.

Les résultats suivants ont été obtenus avec les différents siliciures de fer.

- $\text{FeSi}_2\alpha$ et alliages à deux phases : $\text{FeSi}_2\alpha\text{-FeSi}$

Avec ces ciments, la température de traitement doit être limitée à 1200°C environ car le disiliciure de fer fond à 1220°C.

Ces conditions opératoires ne sont pas intéressantes car il se forme seulement une couche de disiliciure de niobium.

- Monosiliciure FeSi

Tant que nous avons réalisé la cémentation à température inférieure ou égale à 1200°C, nous avons obtenu des revêtements qui comportaient trois couches successives constituées respectivement de (Fig. 28) :

- Nb_5Si_3 au contact du métal
- E
- et X en surface.

A 1250°C, le même résultat a été obtenu dans la mesure où la durée du traitement n'excédait pas 16 heures.

Par contre, au bout de 24 heures, il est apparu en plus une couche superficielle de la phase V séparée de X par une ligne de pores (Fig. 29).

La séquence V - X - E ne correspond à aucun chemin de diffusion possible entre le monosiliciure de fer et le niobium. Elle ne peut s'expliquer que par un appauvrissement du ciment en silicium au cours du traitement.

Au départ, le monosiliciure est en équilibre avec la phase X qui constitue donc la couche superficielle. Il évolue ensuite et se met en équilibre avec V qui se forme alors au détriment de X.

- Alliages biphasés $FeSi$ - Fe_5Si_3 et siliciure Fe_5Si_3 pur

La température de cémentation est alors limitée à $1050^{\circ}C$ en raison de la décomposition de Fe_5Si_3 qui se produit à $1090^{\circ}C$.

Les revêtements sont constitués d'une seule couche de la phase E.

CHAPITRE VI

CEMENTATION PAR LES SILICIURES DE COBALT

VI - 1 - ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE NIOBIUM - COBALT - SILICIUM

La seule donnée bibliographique sur la constitution du système : Nb-Co-Si, était la section à 800°C du diagramme d'équilibre, établie par GLADYSHEVSKY et al. (26) et reproduite sur la figure 30.

Sachant que les cémentations du niobium par les siliciures de chrome ou de fer sont très lentes au-dessous de 1000°C, nous avons décidé de réaliser les traitements par les siliciures de cobalt à 1200°C.

Il nous a donc paru nécessaire de vérifier si la section à 800°C était transposable à 1200°C. Pour cela, différents mélanges pulvérulents des deux métaux et de silicium ont été homogénéisés en présence d'un agent de transport, I_2 ou $SiCl_4$. Après un traitement de 120 heures à 1200°C, les produits ont été trempés et contrôlés par diffraction X.

La plupart des résultats de GLADYSHEVSKY ont été confirmés, en particulier la composition et la structure des phases E et T (*symbolisée également par G*). Ces deux phases se retrouvent dans de nombreux autres systèmes ternaires ABC formés à partir d'un métal A des groupes IV ou VA, d'un métal B de la triade : Fe, Co, Ni, et de silicium ou de germanium ; elles ont été étudiées systématiquement par P.A. BECK et al. (23). Le plus souvent, les phases E répondent à la formule ABC ; comme GLADYSHEVSKY,

nous avons constaté que celle du ternaire Nb-Co-Si était plus riche en cobalt qu'en niobium avec une composition voisine de $\text{Co}_{1,15}\text{Nb}_{0,85}\text{Si}$.

Il y a tout de même quelques divergences entre nos résultats et ceux des auteurs soviétiques.

La première concerne la composition de la phase ϕ qui est également connue sous le nom de phase V (25) ; elle correspond à la formule $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$ et non pas $\text{Nb}_3\text{Co}_2\text{Si}_5$.

D'autre part, nous avons bien retrouvé une phase au voisinage de ψ , avec une composition Co_4NbSi_3 , mais son cliché de diffraction X ne correspond pas à celui qui avait été annoncé (Tableau 9). Cette nouvelle phase est stable également à 800°C et elle n'est pas en équilibre avec T mais seulement avec CoSi, Co_2Si et E. Nous l'avons obtenue sous forme de monocristaux, par recuit en présence de tétrachlorure de silicium d'un échantillon massif préparé par fusion ; la détermination du groupe d'espace et des paramètres est en cours.

Nos résultats conduisent donc à modifier quelque peu la section préalablement établie à 800°C et à proposer à 1200°C, celle partielle qui est représentée sur la figure 31. Les compositions et les structures des phases ternaires sont précisées dans le tableau 10.

TABLEAU 9

DISTANCES RETICULAIRES ET INTENSITES DES
RAIES DE LA PHASE ψ : Co_4NbSi_3

Distances réticulaires	Intensité
3,095	f
2,912	f
2,511	f
2,482	f
2,378	f
2,330	f
2,321	f
2,292	f
2,216	f
2,179	f
2,153	TF
2,148	TF
2,124	f
2,081	F
2,054	mF
2,041	mF
1,988	mF
1,981	mF
1,925	f
1,906	f
1,889	m
1,880	m
1,875	m
1,815	m
1,625	m

TABLEAU 10

Phases	Structure	Groupe d'espace	Paramètres (Å)	Réf.
λ_1 ($\text{Nb}_2\text{Co}_3\text{Si}$)	Hexagonal type MgZn_2		$a = 4,794$ $c = 7,76$	27
Nb_4CoSi	Quadratique type CuAl_2	I4/mcm	$a = 6,189$ $c = 5,053$	28
T ou G ($\text{Nb}_6\text{Co}_{16}\text{Si}_7$)	Cubique type $\text{Mg}_6\text{Cu}_{16}\text{Si}_7$	Fm3m	$a = 11,251$	23
ψ (Co_4NbSi_3)	En cours de détermination			
$\text{E}(\text{Co}_{1,15}\text{Nb}_{0,85}\text{Si})$	Orthorhombique type TiNiSi		$a = 7,04$ $b = 5,24$ $c = 11,18$	23,26
ϕ ou V ($\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$)	Quadratique type $\text{Zr}_4\text{Co}_4\text{Ge}_7$	I4/mmm	$a = 12,557$ $c = 4,981$	25, 29

VI - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION

Des traitements de cémentation du niobium pur ont été effectués en utilisant comme cément différents alliages mono-, bi- et triphasés du système ternaire. Leur température a été fixée à 1200°C et leur durée à 24 heures.

Nous avons constaté que le frittage de certains alliages était très important quand ils étaient utilisés purs et qu'ils adhéraient alors très fortement à la pièce traitée ; nous avons donc été amené à les diluer dans de la poudre de zircone.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 11 et ils appellent quelques remarques.

Dans tous les essais de cémentation par des alliages biphasés

TABLEAU 11

Composition du ciment	Composition du revêtement
CoSi - CoSi ₂	- une fine sous couche de Nb ₅ Si ₃ - une couche superficielle épaisse de NbSi ₂
CoSi - V - NbSi ₂	idem
CoSi	- une fine sous couche de Nb ₅ Si ₃ - une couche superficielle de la phase E
CoSi - V - E	idem
CoSi - ψ - E	idem
CoSi - Co ₂ Si - ψ	idem
CoSi - Co ₂ Si (Fig 32)	- une fine sous couche de Nb ₅ Si ₃ - une couche intermédiaire de la phase E - une couche superficielle de la phase T
Co ₂ Si	idem
Co ₂ Si - Co	attaque du niobium

Cr-Si et Fe-Si, on a pu constater que la couche superficielle du revêtement était constituée de la phase qui se trouvait en équilibre avec les deux phases du ciment, dans le système ternaire correspondant. Le même résultat se retrouve dans les essais effectués avec l'alliage CoSi-CoSi₂ mais à partir de l'alliage CoSi-Co₂Si, il se forme une couche superficielle de la phase T qui n'est jamais en équilibre avec CoSi (Fig. 31).

Nous avons essayé d'expliquer cette particularité en étudiant la diffusion dans un couple semi-infini formé par le niobium d'une part et l'alliage à deux phases : CoSi et Co₂Si, d'autre part. Ce couple a été soudé sous une pression de 100 kgf/cm² et recuit pendant 24 heures à 1200°C. Nous avons observé la formation des couches suivantes (Fig. 33) :

- une couche de Co₂Si pur au voisinage de l'alliage biphasé,
- une couche de la phase ψ : Co₄NbSi₃,
- une couche de la phase E,
- une fine couche de Nb₅Si₃ au contact du métal.

Ainsi le chemin de diffusion ne passe pas par la phase T et il ressort de ce résultat que le système de cémentation ne se comporte pas comme un couple semi-infini. Cette anomalie est due probablement à un apport excessif de cobalt à la surface du niobium.

CHAPITRE VII

CEMENTATION PAR LES SILICIURES TERNAIRES DE CHROME ET FER

VII - 1 - CONSTITUTION DU SYSTEME CHROME - FER - SILICIUM

Pour étudier la cémentation de manière systématique, il nous fallait connaître les équilibres des alliages ternaires Cr-Fe-Si utilisés comme ciment. Or, la seule donnée bibliographique à ce sujet était la section à 900°C, établie par GLADYSHEVSKY (30). Compte tenu des résultats antérieurs, nous avons estimé que cette température était trop basse pour les cémentations ; pour accélérer la formation des revêtements, il était préférable d'adopter des températures de traitement voisines des points de fusion ou de décomposition des ciments.

L'étude de certains domaines de ce système a donc été reprise.

D'après les propriétés des alliages binaires Cr-Si et Fe-Si, nous avons fixé à 1200°C la température d'homogénéisation des alliages suivants :

- solutions solides des monosiliciures de chrome et de fer,
- alliages bi- et triphasés des mono- et disiliciures de chrome et de fer,
- alliages biphasés des monosiliciures et des phases

$(\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_5\text{Si}_3$ de type D8m.

En raison de la décomposition du siliciure Fe_5Si_3 à 1090°C, nous avons également étudié une partie du système ternaire à 10 0°C.

La constitution de tous ces alliages a été précisée par analyse radiocristallographique sur poudres. Les monosiliciures de chrome et de fer forment une suite continue de solutions solides, cubiques de type B 20, dont le paramètre est une fonction linéaire de la composition. Cette propriété a permis de déterminer les équilibres dans les domaines à deux phases et l'étendue de ces derniers.

VII - 1 - 1 - Etude des alliages à 1200°C

Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 34. Certains d'entre eux diffèrent de ceux de GLADYSHEVSKI (30).

En particulier, le monosiliciure en équilibre avec les deux disiliciures, CrSi_2 et FeSi_2 , nous paraît être plus riche en fer avec la composition $\text{Fe}_{0,78}\text{Cr}_{0,22}\text{Si}$ au lieu de $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Si}$.

En ce qui concerne le domaine biphasé : $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si} - (\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_5\text{Si}_3$, le monosiliciure limite est par contre moins riche en fer : $\text{Fe}_{0,66}\text{Cr}_{0,34}\text{Si}$ au lieu de $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}\text{Si}$.

Enfin, la solubilité du fer dans la phase Cr_5Si_3 est nettement supérieure à celle qui est annoncée à 900°C : environ 17 at % à 1200°C contre 4 at % à 900°C ; elle se rapproche beaucoup plus de la valeur donnée par GLADYSHEVSKI dans une publication plus ancienne (31) : 16 at %.

VII - 1 - 2 - Etude des alliages à 1050°C

Les résultats obtenus à cette température sont représentés sur la figure 35.

Les domaines précédemment définis à 1200°C ne sont pas beaucoup modifiés. Le monosiliciure en équilibre avec les phases $(\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_5\text{Si}_3$ et $(\text{Fe}_{1-z}\text{Cr}_z)_5\text{Si}_3$ est tout de même plus riche en fer : sa composition limite passe de $\text{Fe}_{0,66}\text{Cr}_{0,34}\text{Si}$ à $\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Si}$.

D'autre part, la solubilité du chrome dans Fe_5Si_3 est supérieure par GLADYSHEVSKY (31) : 34 at % au lieu de 19 at %.

VII - 2 - ETUDE DE LA CEMENTATION

Nous avons précisé la nature des revêtements formés par cémentation du niobium avec une série d'alliages Cr-Fe-Si contenant 37,5 à 100 at % de silicium.

Suivant la composition du ciment, les températures maximales de traitement ont été limitées à 1200 ou à 1050°C.

VII - 2 - 1 - Cémentations à 1200°C

Les résultats conduisent à classer les ciments dans différents domaines de composition (Fig. 34). Nous appellerons :

- domaine I, la zone du diagramme ternaire délimitée par Si, FeSi saturé en silicium, le point A, figuratif de la solution solide $\text{Cr}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{Si}$ saturée en silicium et CrSi_2 ; cette zone englobe donc les deux domaines triphasés : $\text{FeSi}_2\alpha - \text{CrSi}_2 - \text{Si}$ et $\text{FeSi}_2\alpha - \text{CrSi}_2 - \text{Fe}_{0,78}\text{Cr}_{0,22}\text{Si}$, le domaine biphasé $\text{FeSi}\alpha - \text{monosiliciures}$ et une partie du domaine biphasé : $\text{CrSi}_2 - \text{monosiliciures}$,
- domaine II, le domaine biphasé délimité par CrSi_2 , CrSi et la solution solide $\text{Cr}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{Si}$ représentée par le point A,
- domaine III, la partie du domaine biphasé : monosiliciures - solutions solides de fer dans Cr_5Si_3 , délimitée par Cr_5Si_3 , CrSi , le point B correspondant au monosiliciure $\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}$ saturé en métaux et le point C représentatif de la phase $(\text{Cr}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_5\text{Si}_3$,
- domaine IV, la partie restante BCDE du domaine à deux phases : monosiliciures - solutions de fer dans Cr_5Si_3 .

Nous examinerons également les résultats des cémentations par des solutions solides de monosiliciures, $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$, de différentes compositions.

- Cémentation par les alliages du domaine I

Avec ces alliages, le revêtement est constitué uniquement de disiliciure de niobium.

- Cémentation par les alliages du domaine II

A une différence près, les revêtements sont semblables à ceux obtenus à partir des alliages binaires CrSi_2 - CrSi ; en effet, il n'apparaît plus de précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ dans la couche superficielle de la phase θ .

Il y a donc trois couches successives constituées respectivement de (Fig. 36) :

- $\text{Nb}_5\text{Si}_3\alpha$, qui contient du fer au voisinage de l'interface externe,
- NbSi_2 ,
- θ , qui dissout jusqu'à 7 at % de fer.

Les épaisseurs relatives de ces couches varient suivant la teneur du ciment en fer ; lorsque celle-ci augmente, la couche de disiliciure se développe alors que celle de la phase θ régresse jusqu'à disparaître complètement.

- Cémentation par les alliages du domaine III

Les revêtements sont analogues à ceux obtenus à partir des alliages binaires CrSi - Cr_5Si_3 .

Ils comportent donc les couches suivantes (Fig. 37) :

- Nb_5Si_3 au contact du métal,
- NbSi_2 qui régresse et finit par disparaître lorsque le ciment s'enrichit en fer (Fig. 38)
- enfin, une couche superficielle de la phase θ qui contient des précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ au voisinage du disiliciure.

- Cémentation par les alliages du domaine IV

Les revêtements comportent alors (Fig. 39 et 40) :

- une couche de Nb_5Si_3 qui dissout jusqu'à 15 at % de fer et 6 at % de chrome dans sa partie externe,

- une couche monophasée qui a une composition voisine de : 25 at % Nb, 20 at % Fe, 10 at % Cr et 45 at % Si ; il s'agit d'une nouvelle phase quaternaire Q_1 car son cliché de diffraction X ne correspond à aucun de ceux des siliciures ternaires de niobium et chrome ou fer,
- une couche de la phase θ qui dissout jusqu'à 15 at % de fer et qui contient des précipités de $Nb_3Cr_2Si_3$ au voisinage de la couche sous-jacente,
- une couche superficielle d'une phase Q_2 qui a sensiblement la même concentration en silicium que la phase θ , mais qui est plus pauvre en niobium et plus riche en chrome et fer ; l'épaisseur de cette couche et sa teneur en fer augmentent quand le ciment s'enrichit en ce métal.

Il existe donc au moins trois phases quaternaires qui ont des teneurs en silicium très voisines mais qui se différencient par les concentrations des métaux :

Phases	Concentrations (at %)			
	Si	Nb	Cr	Fe
Q_1	45 à 46	23 à 25	8 à 12	19 à 21
θ	44 à 45	13 à 18	23 à 35	7 à 13
Q_2	40 à 45	4 à 7	35 à 42	11 à 18

- Cémentation par les monosiliciures $Cr_{1-x}Fe_xSi_x$

Les résultats obtenus avec ces ciments monophasés sont relativement imprécis car la structure des revêtements dépend non seulement de la valeur de x mais aussi de la teneur des solutions solides en silicium (Fig. 41) ; celle-ci peut en effet varier dans un petit domaine et les activités thermodynamiques des trois constituants varient en conséquence.

Nous avons pu tout de même distinguer quatre types de ciment en fonction du paramètre x .

Pour x inférieur à 0,27, les revêtements sont analogues à ceux obtenus par cémentation avec le monosiliciure de chrome. Ils comportent trois couches qui sont respectivement constituées de (Fig. 42) :

- Nb_5Si_3 pur au voisinage du niobium mais qui dissout jusqu'à 4 at % de chrome et 6 at % de fer dans sa partie externe,
- NbSi_2 exempt de chrome et de fer,
- θ avec des précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ au voisinage du disiliciure.

La teneur en fer de la couche superficielle croît en fonction de x , θ dissout ainsi jusqu'à 7 at % de ce métal et les précipités, 4 at % environ. Il semble également que l'épaisseur de la zone biphasée augmente avec x .

Lorsque x est compris entre 0,27 et 0,5 environ, une nouvelle couche apparaît entre la zone biphasée et le disiliciure de niobium. Elle se développe quand x augmente alors que la couche de disiliciure régresse régulièrement (Fig. 43 et 44). Elle présente un léger gradient de concentration en fer (22 à 19 at %) et en chrome (10 à 13 at %) et sa composition moyenne : 25 at % Nb, 21 at % Fe, 11 at % Cr, 43 at % Si, permet de penser qu'elle est constituée de la phase quaternaire Q_1 déjà observée dans le domaine IV. Elle contient également des précipités ; ceux-ci ont vraisemblablement la même composition que ceux qui se trouvent dans la phase θ mais ils sont beaucoup moins nombreux.

Lorsque x est compris entre 0,5 et 0,8 environ, le disiliciure de niobium n'apparaît plus que sous forme d'ilôts et une couche supplémentaire se développe au-delà du quaternaire précédent (Fig. 45). Elle est constituée de la phase V, $\text{Nb}_4\text{Fe}_4\text{Si}_7$, qui dissout très peu de chrome, 3 at % environ. Dans ces conditions de cémentation, la phase θ est fortement modifiée par le fer (15 at %).

Enfin, avec des cémentes très riches en fer ($x > 0,8$), les revêtements sont du même type que ceux obtenus à partir du monosiliciure de fer pur ; ils comportent une couche superficielle de la phase X et une couche sous-jacente de la phase E dont l'épaisseur diminue quand on s'éloigne de FeSi. Dans ce domaine de solutions solides, une couche supplémentaire de la phase V apparaît aussi très souvent en surface, de la même façon et proba-

blement pour les mêmes raisons que dans les cémentations par le monosiliciure de fer pur.

VII - 2 - 2 - Cémentations à 1050°C

Avec les ciments contenant des solutions solides de chrome dans le siliciure Fe_5Si_3 , la température de traitement a du être limitée à 1050°C.

Tous les ciments du domaine V, délimité par les points D et E, FeSi et Fe_5Si_3 , fournissent des revêtements analogues qui comportent une seule couche constituée de la phase E plus ou moins modifiée par le chrome (*jusqu'à 4 at %*). A la même température de traitement, leur croissance se ralentit lorsque le ciment s'enrichit en chrome.

CHAPITRE VIII

CEMENTATION DU NIOBIUM

PAR LES SILICIURES TERNAIRES DE CHROME ET COBALT

VIII - 1 - ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE Cr-Co-Si

Le choix des ciments impliquait la connaissance du système ternaire Cr-Co-Si. Nous nous sommes appuyés sur la section à 1000°C du diagramme de phases (Fig. 46), établie par BORUSEVICH (32) et nous avons vérifié que les résultats de cet auteur pouvaient être transposés sans grande modification à 1200°C.

Nous avons ainsi retrouvé la phase N qui a pour formule $\text{Cr}_{2,5}\text{Co}_{3,5}\text{Si}_3$ et dont la structure est hexagonale de type D8_8 .

Les deux monosiliciures CrSi et CoSi, cubiques de type B.20, forment une suite continue de solutions solides, $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, dont le paramètre cristallin est une fonction linéaire de x. Cette propriété nous a permis de préciser la composition des monosiliciures en équilibre avec les phases suivantes :

- $(\text{Co}_{1-y}\text{Cr}_y)_2\text{Si}$ et N : $\text{Cr}_{0,04}\text{Co}_{0,96}\text{Si}$
- $(\text{Cr}_{1-z}\text{Co}_z)_5\text{Si}_3$ et N : $\text{Cr}_{0,12}\text{Co}_{0,88}\text{Si}$
- CoSi₂ et CrSi₂ : $\text{Cr}_{0,32}\text{Co}_{0,68}\text{Si}$

Ces résultats nous ont amené à modifier quelque peu le tracé du diagramme de BORUSEVICH (Fig. 47).

Des traitements du niobium pur ont été réalisés à 1200°C avec une série d'alliages ternaires contenant 35 à 100 at % de silicium.

Comme pour la cémentation par les siliciures ternaires de chrome et fer, les résultats de ces essais nous permettent de classer les céments dans différents domaines de composition (Fig. 47). Nous appellerons donc :

- domaine I, la zone délimitée par CrSi_2 , Si, CoSi et le point A figuratif de la solution solide $\text{Cr}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{Si}$ saturée en silicium ; cette zone englobe les domaines triphasés $\text{CrSi}_2 - \text{CoSi}_2 - \text{Si}$ et $\text{CrSi}_2 - \text{CoSi}_2 - \text{Cr}_{0,32}\text{Co}_{0,68}\text{Si}$, le domaine biphasé CoSi_2 -monosiliciures et une partie du domaine biphasé CrSi_2 -monosiliciures,
- domaine II, le reste du domaine biphasé CrSi_2 -monosiliciures, délimité par CrSi_2 , CrSi et le point A,
- domaine III, le domaine biphasé $(\text{Co}, \text{Cr})_2\text{Si}$ -monosiliciures,
- domaine IV, la zone délimitée par la solution solide de cobalt dans Cr_5Si_3 , les points B ($\text{Cr}_{0,12}\text{Co}_{0,88}$ saturée en métaux), C ($\text{Cr}_{0,04}\text{Co}_{0,96}\text{Si}$ saturé en métaux), D ($(\text{Co}_{0,70}\text{Cr}_{0,30})_2\text{Si}$) et enfin la phase ternaire N ; elle comprend donc les domaines triphasés $(\text{Co}, \text{Cr})_2\text{Si}$ -N-monosiliciure et $(\text{Cr}, \text{Co})_5\text{Si}_3$ -N-monosiliciure, et le domaine biphasé N-solution solide $(\text{Cr}, \text{Co})\text{Si}$,
- domaine V, le domaine biphasé $(\text{Cr}, \text{Co})\text{Si}-(\text{Cr}, \text{Co})_5\text{Si}_3$ que nous subdiviserons à son tour dans l'exposé des résultats.

Des essais ont été également effectués avec les solutions solides de monosiliciures, $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$, et leurs résultats feront l'objet d'un dernier paragraphe.

- Cémentation par les alliages du domaine I

Les revêtements comportent uniquement une couche de disiliciure de niobium.

- Cémentation par les alliages du domaine II

Les revêtements sont analogues à ceux obtenus à partir des allia-

ges ternaires CrSi_2 - $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{Si}$ situés dans le domaine II du système Cr-Fe-Si. Ils comportent trois couches constituées respectivement de (Fig. 48) :

- $\text{Nb}_5\text{Si}_3\alpha$
- NbSi_2
- θ qui dissout jusqu'à 4 at % de cobalt.

On retrouve donc la même séquence que dans les revêtements formés à partir des alliages binaires CrSi-CrSi₂, mais la couche superficielle de la phase θ ne contient plus de précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$. Quand le ciment s'enrichit en cobalt, cette couche devient de plus en plus mince par rapport à celle de NbSi_2 , de la même façon que dans le quaternaire Nb-Cr-Fe-Si.

- Cémentation par les alliages du domaine III

Les revêtements sont analogues à ceux obtenus à partir des alliages binaires CoSi-Co₂Si. Ils comportent :

- une couche superficielle de la phase T,
 - une couche intermédiaire de la phase E,
- et ces deux phases dissolvent très peu de chrome.

- Cémentation par les alliages du domaine IV

Les revêtements sont alors formés d'une couche superficielle épaisse de la phase E très faiblement modifiée par le chrome (4 at % au maximum) et d'une fine sous-couche de Nb_5Si_3 .

- Cémentation par les alliages du domaine V

Avec des ciments de composition $\text{Cr}_{0,55-y}\text{Co}_y\text{Si}_{0,45}$, nous avons obtenu cinq types de revêtement suivant la valeur de y.

$$\underline{y \leq 0,03}$$

Les revêtements sont analogues à ceux obtenus à partir d'alliages biphasés CrSi-Cr₅Si₃. Ils comportent trois couches constituées respectivement de :

- $\text{Nb}_5\text{Si}_3\alpha$
- NbSi_2
- θ avec des précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ au voisinage de NbSi_2 .

$$\underline{0,03 < y < 0,10}$$

Les revêtements diffèrent des précédents avec (Fig. 49) :

- une couche de $\text{Nb}_5\text{Si}_3\alpha$ qui dissout un peu de cobalt (4 at % environ) dans sa zone externe,
- une couche constituée d'une phase quaternaire Q' dont la composition est la suivante : 19 at % Nb, 20 at % Co, 16 at % Cr, 45 at % Si ; elle contient des îlots de NbSi_2 au voisinage de la couche sous-jacente,
- une couche superficielle assez épaisse de la phase θ à faible teneur en cobalt (moins de 4 at %) avec des précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$ dans sa partie interne.

$$\underline{0,10 \leq y \leq 0,20}$$

Les revêtements sont encore différents avec (Fig. 50) :

- une couche de Nb_5Si_3 ,
- une couche de la phase V, $\text{Nb}_4\text{Co}_4\text{Si}_7$, à faible teneur en chrome (moins de 3 at %),
- une couche de la phase quaternaire Q',
- une couche externe de la phase θ qui ne contient plus de précipités de $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$.

Quand y augmente, les épaisseurs des couches de θ et de Nb_5Si_3 diminuent.

$$\underline{0,20 < y \leq 0,23}$$

Les revêtements comportent encore 4 couches mais la phase V est remplacée par la phase E (NbCoSi) qui dissout jusqu'à 4 at % de chrome (Fig. 51) ; d'autre part, la concentration en cobalt de la phase θ est plus forte que dans les revêtements précédents : elle atteint 8 at % au lieu de 4 at % environ.

$$\underline{y > 0,23}$$

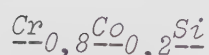
Il n'y a plus que 3 couches dans les revêtements et elles sont formées respectivement de :

- Nb_5Si_3

- la phase E
- la phase quaternaire Q'.

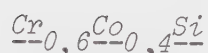
- Cémentation par les monosiliciures $Cr_{1-x}Co_xSi$

Nous avons essayé quatre alliages avec x variant de 0,2 en 0,2.

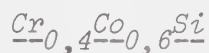


Le revêtement ressemble à celui obtenu à partir du monosiliciure de chrome pur mais il contient en plus une fine couche de la phase quaternaire Q' (Fig. 52). Il y a donc 4 couches successives, constituées respectivement de :

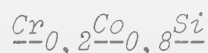
- Nb_5Si_3 qui contient un peu de chrome et de cobalt au voisinage de la couche supérieure,
- $NbSi_2$,
- la phase quaternaire Q',
- la phase θ à faible teneur en cobalt (moins de 3 at %) avec des précipités de $Nb_3Cr_2Si_3$ au voisinage du quaternaire Q'.



Le revêtement comporte une couche supplémentaire de la phase V qui s'intercale entre le quaternaire Q' et le disiliciure (Fig. 53) ; la phase V dissout très peu de chrome, 3 à 4 at % au maximum. Par rapport au revêtement précédent, l'épaisseur de la couche de quaternaire augmente alors que celle de $NbSi_2$ diminue.



On retrouve les couches de Nb_5Si_3 , V, Q' et θ mais le disiliciure de niobium a disparu (Fig. 54).



Le revêtement comporte alors trois couches (Fig. 55) :

- une fine sous-couche de Nb_5Si_3 ,
- une couche intermédiaire de la phase V faiblement modifiée par le chrome,
- une couche superficielle monophasée pauvre en cobalt (moins de

2 at %) et qui présente un gradient assez important de concentration en chrome et en niobium ; il s'agit probablement de la phase $\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3$.

CHAPITRE IX

RECAPITULATION DES RESULTATS DES ESSAIS DE CEMENTATION

Les études précédentes ont mis en évidence la possibilité de réaliser des revêtements de siliciures complexes par un simple traitement de cémentation activée. Nous avons réussi à déposer simultanément le silicium et deux métaux : chrome et fer ou chrome et cobalt, et il n'y aurait probablement aucune difficulté à élargir ces associations et à former, par exemple, des revêtements de siliciures alliés à la fois au chrome, au fer et au cobalt. Nous n'avons rencontré qu'un seul échec, dans les essais de cémentation par les siliciures de titane, et il ne met pas en cause le procédé de dépôt ; il est dû, en effet, à la constitution du système Nb-Ti-Si qui ne comporte aucune phase ternaire.

Dans la plupart des cas, nous avons constaté que la cémentation par les siliciures binaires se déroulait en régime de diffusion pure. Dans ces conditions, il est possible de prévoir la composition du revêtement en étudiant la diffusion dans un couple semi-infini formé par le métal traité et l'alliage utilisé comme ciment. La cinétique de croissance est alors parabolique et elle ne dépend que de la température de traitement.

Il convient toutefois de noter que la cémentation par les alliages $\text{CoSi-Co}_2\text{Si}$ a fourni des revêtements dont la composition ne correspondait pas au chemin de diffusion. En effet, ce résultat particulier montre que, dans certains cas, la cémentation peut être contrôlée par les réactions solide - gaz qui assurent le transport des constituants du ciment à la surface de la pièce traitée.

Enfin, l'étude systématique de la cémentation par les siliciures ternaires de chrome et fer et de chrome et cobalt a permis de préciser les relations entre la composition du ciment et celle du revêtement. Nous avons ainsi délimité, dans chacun des systèmes Si-Cr-Fe et Si-Cr-Co, un domaine de composition qui permet d'obtenir des revêtements quaternaires fortement alliés au chrome et au fer ou au cobalt.

Dans ce travail, nous nous sommes surtout intéressés à la composition des revêtements sans nous attacher aux défauts qu'ils pouvaient présenter, tels que fissures ou collage du ciment. C'est seulement par la suite, en étudiant leur pouvoir protecteur que nous avons essayé de perfectionner leurs conditions de formation.

CHAPITRE X

POUVOIR PROTECTEUR DES REVETEMENTS

A la suite des essais de cémentation, nous disposons de différents revêtements de siliciures ternaires et quaternaires, et il s'agissait de sélectionner les plus efficaces pour la protection du niobium et de ses alliages.

Pour cela, nous avons d'abord testé les revêtements sur du niobium pur, dans les conditions d'oxydation cyclique de type SNECMA C - 1200°C (cf. II-3-2). Ensuite, les plus prometteurs ont été élaborés sur des éprouvettes d'alliage W6 et nous avons essayé d'améliorer leurs performances en modifiant les conditions de leurs formation et en les soumettant à un traitement approprié de préoxydation.

Nous avons également cherché à expliquer les défaillances de certains systèmes, ce qui nous a amené à faire quelques essais d'oxydation isotherme.

Pour plus de clarté, nous présenterons successivement les études effectuées sur les revêtements ternaires et celles qui concernent les quaternaires.

X - 1 - ETUDE DES REVETEMENTS TERNAIRES

X - 1 - 1 - Revêtements étudiés

Les revêtements suivants ont été testés en cycles SNECMA C - 1200°C, sur des plaquettes de niobium pur de 20 x 10 x 1,5 mm :

- revêtements réalisés par cémentation avec des alliages biphasés $\text{CrSi} - \text{CrSi}_2$ ou $\text{CrSi} - \text{Cr}_5\text{Si}_3$ et qui comportent une couche superficielle de la phase θ (cf. III-2-1),
- revêtements résultant de la cémentation par le monosiliciure de fer et qui ont une couche superficielle de la phase X (cf. V-2),
- revêtements obtenus à partir du monosiliciure de cobalt et constitués de la phase E (cf. VI-2),
- enfin, revêtements réalisés à partir d'alliages biphasés $\text{CoSi} - \text{Co}_2\text{Si}$ et qui comportent encore une couche de la phase E mais aussi une couche superficielle de T (cf. VI-2).

Avant d'être essayées en cycles thermiques, toutes les éprouvettes revêtues ont été soumises au traitement suivant : chauffage à l'air, pendant 100 heures à 1000°C . Initialement, nous avons décidé de réaliser ce traitement préalable car il nous permettait d'éliminer les échantillons qui présentaient un défaut de recouvrement. Nous avons constaté par la suite qu'il avait également une influence sur le comportement ultérieur des revêtements ; comme il sera vu plus loin, une préoxydation peut être très favorable dans la mesure où elle est effectuée convenablement.

X - 1 - 2 - Résultats

Les revêtements modifiés par le fer ou le cobalt n'ont même pas résisté au traitement de préoxydation et leur étude n'a pas été poursuivie.

Des résultats meilleurs mais encore insuffisants ont été obtenus avec les revêtements alliés au chrome. Les pièces ainsi protégées supportent bien la préoxydation à 1000°C mais elles n'ont qu'une durée de vie limitée en cycles thermiques lents, inférieure à une trentaine de cycles, soit 120 heures environ.

Sachant que de nombreux siliciures sont plus sensibles à l'oxydation à des températures moyennes, comprises entre 500 et 800°C , qu'au dessus de 1000°C , nous avons pensé qu'il fallait peut être chercher là la raison de ces performances médiocres. Nous avons donc étudié l'oxydation isotherme des revêtements à couche superficielle de la phase θ .

X - 1 - 3 - Oxydation isotherme des revêtements à couche superficielle de la phase θ

Des lots de 6 à 7 échantillons ont été chauffés à l'air, à des températures comprises entre 650 et 1200°C, jusqu'à ce qu'ils présentent des signes de défaillance.

Les résultats de ces essais sont regroupés sur le graphique de la figure 56. Ils sont très reproductibles sauf à 700°C, où les durées de protection sont anormalement courtes et varient de manière imprévisible d'un échantillon à l'autre.

Cette vulnérabilité à température moyenne méritait d'être expliquée et nous avons entrepris une étude cinétique de l'oxydation.

X - 1 - 3 - 1 - Vulnérabilité aux températures voisines de 700°C

L'évolution d'échantillons revêtus a été suivie à 700°C dans l'oxygène pur.

Nous avons ainsi constaté que leur oxydation était initialement très faible ; pendant les 200 à 400 premières heures, aucun oxyde n'est détectable par diffraction X et la réaction superficielle se manifeste uniquement par des teintes d'interférences.

Ensuite, il se produit pourtant des attaques localisées qui conduisent rapidement à la destruction des échantillons.

Ces attaques se situent aussi bien sur les faces planes que sur les bords et elles se déroulent en trois étapes (Fig. 57) :

- fissuration de la couche superficielle de la phase θ ,
- oxydation de la couche sous-jacente de disiliciure et formation d'oxydes volumineux, Nb_2O_5 et SiO_2 , qui provoque le décollement de la couche superficielle,
- formation de défauts dans la couche de disiliciure et attaque rapide du métal de base quand il se trouve exposé à l'action de l'oxygène.

Les fissures qui se propagent dans la phase θ ont la même forme sinueuse que celles observées dans les revêtements de disiliciures de molybdène (33) ou de niobium (18), oxydés à basse température ; par contre, elles se différencient nettement des défauts perpendiculaires aux interfaces qui se forment lors du refroidissement des pièces revêtues.

On connaît de nombreuses phases inter- et semimétalliques, comme MoSi_2 , NbSi_2 et NbAl_3 , qui se fissurent et se désintègrent au cours de leur oxydation à basse température ; ces phénomènes sont désignés sous le nom de "peste". Toutefois, les composés sensibles à cette "peste" ne se comportent pas de la même façon que la phase θ ; dans les conditions où la peste se produit, ils sont réactifs vis-à-vis de l'oxygène et forment des oxydes volumineux. Ainsi, leur fissuration a pu être expliquée raisonnablement en tenant compte du développement de contraintes de croissance et de l'aptitude de plus ou moins grande du substrat et des couches d'oxydes à relaxer ces contraintes par déformation (34 - 37, 18). Les phases fragiles à basse température ne peuvent pas se déformer suffisamment pour accommoder les contraintes de croissance des oxydes ; une fois que leur limite de rupture est atteinte, la relaxation s'effectue par fissuration, les fissures initiées se propageant plus ou moins vite suivant l'énergie emmagasinée par la déformation.

Ce mécanisme nous paraît peu probable dans le cas des revêtements à couche superficielle θ ; en effet, les contraintes résultant de l'oxydation à 700°C doivent être faibles puisqu'il se forme seulement des films minces d'oxydes. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de proposer une interprétation plus satisfaisante.

X - 1 - 3 - 2 - Protection aux températures supérieures ou égales à 800°C

A partir de 800°C, la durée de vie des revêtements est beaucoup plus grande et l'oxydation devient uniforme. Elle produit plusieurs oxydes : Cr_2O_3 , NbCrO_4 , Nb_2O_5 et probablement de la silice bien que cette phase ne soit pas décelable par diffraction X. Ces composés se répartissent en deux zones :

- une couche superficielle verte qui contient un seul oxyde métal-

lique Cr_2O_3 ,

- une zone brune qui apparaît après décollement de la couche superficielle et dans laquelle se trouvent les oxydes Nb_2O_5 et NbCrO_4 ; cette zone est stratifiée (Fig. 58) mais nous n'avons pas précisé la composition de ces strates.

A 800 et 900°C, l'oxydation est très lente et il n'y a plus aucune manifestation du phénomène de peste.

L'examen des coupes métallographiques fait apparaître quelques rares fissures, rectilignes et perpendiculaires aux interfaces, qui se sont probablement formées au cours du refroidissement suivant la cémentation (Fig. 58 a) ; elles sont remplies d'oxydes mais, comme leur propagation est lente, il n'en résulte pas d'attaque catastrophique de la pièce.

Bien que l'oxydation soit très uniforme, les bords arrondis des plaquettes sont attaqués plus rapidement que les faces planes ; ils constituent donc une zone de moindre résistance où s'amorce la destruction des échantillons alors que les surfaces planes sont encore protégées. Ce phénomène n'est pas spécifique des revêtements alliés au chrome ; nous l'avons également observé dans le cas des revêtements quaternaires : Si-Cr-Fe-Nb, et il limite l'efficacité de la plupart des protections superficielles.

Au-dessus de 1000°C, l'oxydation de la phase θ s'accélère fortement en fonction de la température tout en restant uniforme ; il s'ensuit donc une nette diminution de la durée de vie des pièces protégées. Cet accroissement de réactivité pourrait simplement traduire une accélération de la diffusion dans les couches d'oxydes. Il pourrait aussi résulter d'un appauvrissement en chrome par vaporisation ; cette raison a déjà été invoquée par J.D. GADD (38) pour interpréter le comportement des revêtements quaternaires Nb-Cr-Ti-Si développés par T.R.W. ; nous avons nous-même constaté que la phase θ s'appauvrissait en chrome au cours de chauffages sous vide à 1100°C environ.

X - 1 - 4 - Conclusion de cette étude

Aucun des revêtements ternaires étudiés ne semble capable d'assu-

rer la protection du niobium et de ses alliages.

Les meilleurs d'entre eux, alliés au chrome, ne résistent pas à plus d'une trentaine de cycles lents entre la température ordinaire et 1200°C. Leur faible résistance est due probablement à :

- leur oxydation trop rapide au-dessus de 1000°C,
- leur sensibilité à une oxydation de type "peste" aux températures voisines de 700°C.

X - 2 - ETUDE DES REVÊTEMENTS QUATERNAIRES

L'étude a porté sur trois types de revêtements associant le silicium et le chrome à l'un ou l'autre des métaux suivants : titane, fer et cobalt.

X - 2 - 1 - Revêtements Si-Cr-Ti

Nous avons testé, sur le niobium pur, des revêtements réalisés en deux traitements successifs (cf. III-3-3) :

- cémentation par un alliage biphasé : $\text{CrSi} - \text{CrSi}_2$ ou $\text{CrSi} - \text{Cr}_5\text{Si}_3$,
- siliciuration par le disiliciure de titane.

Les pièces sont ainsi revêtues de disiliciures, avec une couche superficielle de solutions solides $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_2$. Leur tenue en cycles lents n'en reste pas moins médiocre (*inférieure à une trentaine de cycles*).

L'enrichissement en silicium et l'addition de titane n'apportent donc aucune amélioration et nous avons abandonné ce système.

X - 2 - 2 - Revêtements Si-Cr-Fe

Nous avons étudié de manière plus approfondie les revêtements fortement alliés au chrome et au fer qui s'obtiennent à partir des ciments suivants (cf. VII-2-1) :

- alliages $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si} - (\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y)_5\text{Si}_3$ du domaine IV,
- monosiliciures $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ avec $0,5 \leq x \leq 0,8$.

En effet, les premiers essais sur des éprouvettes de niobium pur ont montré que ces compositions étaient nettement plus efficaces que les précédentes. Des durées de vie supérieures à 40 cycles ont été plusieurs fois relevées mais les résultats manquaient encore de reproductibilité, certains échantillons ne supportant même pas le traitement de préoxydation.

Nous avons tout de même estimé que cette dispersion ne mettait pas en cause les propriétés de siliciures et qu'elle résultait plutôt de défauts de recouvrement. Nous avons en effet constaté que, pendant les traitements de cémentation, les poudres de siliciures de chrome-fer et chrome-cobalt avaient une forte tendance à se fritter et à adhérer à la pièce traitée. Ce frittage pouvait être défavorable pour la protection ; lors du refroidissement, il risquait de provoquer des tensions dans le revêtement et celui-ci conservait en surface des résidus de ciment qui constituaient autant d'hétérogénéités. Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée ; la dilution des siliciures dans une poudre inerte a permis d'éviter leur frittage et la qualité des protections s'est aussitôt améliorée.

D'autre part, nous avons essayé de perfectionner le traitement de préoxydation. A la suite de travaux réalisés à la SNECMA (39), nous savions en effet que ce traitement pouvait accroître, dans de très larges proportions, la résistance ultérieure en cycles lents ; ces travaux indiquaient d'ailleurs que les conditions de préoxydation étaient déterminantes et qu'une mise au point particulière était nécessaire pour chaque type de revêtement.

Des essais d'amélioration des revêtements ont donc été entrepris sur l'alliage W6, en faisant varier les trois paramètres :

- composition des siliciures de chrome - fer utilisés comme ciment,
- dilution du ciment,
- conditions, température et durée, du traitement de préoxydation des échantillons revêtus.

Nous sommes ainsi arrivés à sélectionner les conditions de cémentation suivantes :

- ciments : $\text{Cr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Si}$ et $\text{Cr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Si}$,
- diluant : 40 à 60 % de zircone en poudre,
- activant : SiCl_4 ou I_2 .

Un traitement de 24 heures à 1250°C fournit alors des revêtements de siliciures quaternaires qui ont une épaisseur de 60 microns environ.

Les pièces revêtues sont ensuite soumises à un traitement à l'air de 25 heures à 1050°C puis 50 h à 1100°C.

Les performances de ces pièces en cycles lents sont largement supérieures à toutes celles que nous avons enregistrées précédemment. Les derniers essais d'oxydation que nous avons effectués en cycles SNECMA C - 1200°C ont en effet donné les résultats suivants (Fig. 59) : sur 12 éprouvettes de W6 protégées, 9 ont supporté entre 60 et 85 cycles, 2 ont dépassé 100 cycles sans dégradation et une seule a été attaquée au bout de 9 cycles.

La moyenne de ces résultats égale celle des meilleurs revêtements connus et la dispersion est très faible par rapport aux autres méthodes de protection.

C'est probablement leur composition qui permet aux revêtements de cémentation d'être compétitifs, malgré leur épaisseur plus faible, avec les protections obtenues par dépôt de bouillie (2, 3). Ces dernières comportent en effet une couche superficielle de disiliciure de niobium qui se transforme rapidement en une couche épaisse et assez fragile d'oxydes. Au contraire, les siliciures quaternaires se recouvrent d'une couche protectrice qui se développe très lentement ; pendant la préoxydation, cette couche a une couleur verte qui témoigne de la présence de Cr_2O_3 ; au cours des essais en cycles sa composition doit évoluer car sa couleur change rapidement du vert au gris foncé, puis au brun clair après une période assez longue.

La durée de vie des pièces protégées n'est d'ailleurs pas limitée par l'oxydation du revêtement sur les faces planes (Fig. 60 a). Ce sont encore les bords des plaquettes qui constituent des zones de moindre résistance ; leur oxydation est d'autant plus rapide que leur courbure est plus forte (Fig. 60 b, c) et ce sont eux qui cèdent alors que les faces planes sont encore convenablement protégées.

En définitive, certains revêtements Si-Cr-Fe ont donné des résultats encourageants mais il reste encore beaucoup de progrès à faire, en particulier dans la protection des zones à forte courbure. On peut tout de même espérer les améliorer en modifiant leur composition et leurs conditions de formation ; compte-tenu de leur faible épaisseur, de leur uniformité et de leur bon état de surface, ces revêtements de cémentation deviendraient alors très intéressants pour la protection des alliages de niobium.

X - 2 - 3 - Revêtements Si-Cr-Co

Il nous a paru intéressant d'essayer aussi, sur l'alliage W6, les revêtements modifiés par le chrome et le cobalt qui se rapprochaient le plus, par leur structure, des meilleurs revêtements à base de chrome et de fer ; nous avons donc choisi ceux qui se forment à partir de l'alliage $\text{Cr}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Si}$ (cf. VIII-2).

Les résultats ont été décevants ; dans des essais effectués sur un lot de 9 éprouvettes, nous avons relevé des durées de vie fortement dispersées entre 6 et 35 cycles SNECMA C - 1200°C (Fig. 59).

Ces performances médiocres ne sont peut être dues qu'à un manque de mise au point dans la préparation des revêtements. En effet, au cours de la cémentation ou du refroidissement qui la suit, des fissures se forment dans les parties planes et surtout sur le bord des échantillons (Fig. 61 a) ; elles s'élargissent sous l'effet de l'oxydation ou des cycles thermiques et atteignent rapidement le substrat métallique (Fig. 61 b).

CONCLUSION

Nous avons étudié la cémentation activée du niobium par :

- les siliciures binaires de chrome, de titane, de fer et de cobalt,
- les siliciures ternaires de chrome-fer et de chrome-cobalt.

Le procédé est très simple ; il consiste en un traitement isotherme du métal par les siliciures en poudre, en présence d'un halogène ou halogénure qui assure un transport chimique des constituants du ciment jusqu'à la surface du métal.

Nous avons constaté qu'il était possible de déposer simultanément tous les constituants des siliciures étudiés et que les revêtements se formaient le plus souvent en régime de diffusion ; leur composition et leur cinétique parabolique de croissance ne dépendent alors que de la composition du ciment et de la température de traitement.

En précisant systématiquement les relations entre la composition du ciment et celle des couches formées sur le métal, nous avons défini les conditions de préparation de toute une série de revêtements de siliciures ternaires et quaternaires, fortement alliés au chrome, au fer et au cobalt. Les résultats obtenus obligent à réviser certaines idées antérieures suivant lesquelles la cémentation ne se prêterait pas à la réalisation de revêtements complexes et serait donc inutilisable pour la protection du niobium et de ses alliages.

Pour mener à bien ce travail, il nous a fallu reconsidérer, entre 1000 et 1200°C, les équilibres de tous les alliages suivants :

Nb-Cr-Si, Nb-Ti-Si, Nb-Fe-Si, Nb-Co-Si, Cr-Fe-Si et Cr-Co-Si.

Les données sur la constitution de ces systèmes ternaires étaient en effet très incomplètes et parfois erronées ; nous avons apporté de nombreuses corrections aux sections des diagrammes d'équilibre qui avaient été établies antérieurement. L'analyse des revêtements a d'ailleurs montré l'existence de plusieurs phases quaternaires : Nb-Cr-Fe-Si et Nb-Cr-Co-Si, qui n'avaient jamais été signalées.

Le pouvoir protecteur des revêtements a été contrôlé en cycles thermiques lents. Ces conditions d'oxydation sont plus sévères que le maintien isotherme et que les cycles comportant un chauffage et un refroidissement rapides ; elles traduisent plus fidèlement les contraintes que les alliages protégés devront supporter dans les applications envisagées. Pour expliquer les défaillances de certains systèmes, nous avons également effectué quelques essais d'oxydation isotherme.

Cette étude nous a conduit à rejeter les revêtements de siliciures ternaires :

- les siliciures alliés au fer ou au cobalt sont trop oxydables,
- les siliciures alliés au chrome sont sensibles à un phénomène de "peste" vers 700°C et leur résistance à l'oxydation isotherme, qui est assez grande entre 800 et 1000°C, diminue trop aux températures supérieures.

Par contre, certains revêtements quaternaires, constitués de siliciures alliés au chrome et au fer, se sont révélés très prometteurs pour la protection du niobium et de l'alliage W6 qui est considéré, en France, comme le plus favorable pour les applications prévues à moyen terme. Les performances de ces revêtements égalent en moyenne celles des meilleures protections connues et leur dispersion est très faible.

Pour la protection des alliages de niobium, la cémentation présenterait d'ailleurs certains avantages par rapport aux procédés de dépôt de bouillie qui ont été développés au cours de ces dernières années ; elle fournit en effet des revêtements plus uniformes, dont l'épaisseur est facilement contrôlable et qui ont un très bon état de surface. Son étude mérite donc d'être poursuivie et une mise au point plus poussée de la composition et des conditions de formation des revêtements devrait permettre d'améliorer les résultats actuels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - J.D. GADD et al. *ASD-TR 61 - 66 Pt I, II (31 mai 1961)*
ASD-TR 62 - 934 Pt I (nov. 1962)
Pt II (avril 1964)
- 2 - S. PRICEMAN, L. SAMA *AFML-TR-65-204 (septembre 1965)*
- 3 - *Brevet n° 71 38 951 (29.10.71)*
- 4 - J. STEINMETZ *D.E.A. Nancy (1972)*
- 5 - J. BOUVIER *Thèse Nancy (1971)*
- 6 - G. SLAMA *Thèse Nancy (1969)*
- 7 - P. GALMICHE *Corrosion* 19, 7 (1971) p. 394
- 8 - H. SCHÄFER *Chemical Transport Reactions, Academic Press, New York (1964)*
- 9 - J.M. ALBRECHT, J. OUVARD,
R. WANDJI, B. ROQUES *C.R. Acad. Sci.* 268 C (1969)
p. 1518
- 10 - R. WANDJI *Thèse Nancy (1970)*
- 11 - J. OUVARD *Thèse Nancy (1972)*
- 12 - A. PIERNAZ *Thèse Nancy (1969)*
- 13 - S.E. BLUM *J. Electrochem. Soc* 114 (1967) p. 639
- 14 - G. GAUJE et R. BRUNETAUD *Rev. Phys. Appl.* 5 (1970) p. 513
- 15 - H.J. GOLDSCHMIDT, J.A. BRAND *J. Less-common Metals* 3 (1961) p. 34
- 16 - P.I. KRIPYAKEVICH, Ya P. YARMOLUK et E.I. GLADYSHEVSKY *Kristallografiya* 13, 5 (1968) p. 781
- 17 - P. HERPIN, P. SPINAT, J. HALLAIS,
R. FRUCHART, J.M. ALBRECHT,
J. OUVARD *C.R. Acad. Sci.* 268 C (1969) p. 1750
- 18 - B. COURRIER *Thèse Nancy (1972)*
- 19 - E.I. GLADYSHEVSKY, V.I. LAKH,
R.V. SKOLOZDRA *Poroshkov. Met., Akad Nauk Ukr. SSR*
4 (4) (1964), p. 15
- 20 - E.J. FELTEN *Electrochem. Technol.* 6 (1968) p. 438
- 21 - A.G. METCALFE, A.R. STETSON *Symposium on Metallurgy and Technology of Refractory Metal Alloys, Washington (avril 1968)*

- 22 - H.J. GOLDSCHMIDT *J. Iron Steel Inst.* (1960) p. 189
- 23 - F.X. SPIEGEL, D. BARDOS,
P.A. BECK *Trans. Metal Soc. AIME* 227 (1963)
p. 575
- 24 - V. JA. MARKIV *Acta Cryst.* 21, 7 (1966) A 84
- 25 - D. JEITSCHKO, A.G. JORDAN,
P.A. BECK *Trans. Metal. Soc. AIME* 245 (1969)
p. 335
- 26 - R.V. SKOLOZDRA, Yu. B. KUZ'MA,
E.I. GLADYSHEVSKY *Izvest. Akad Nauk SSSR, neorg. mater.*
3, 11 (1967) p. 2016
- 27 - Yu B. KUZ'MA, E.I. GLADYSHEVSKY,
D.S. BYK *Zh. Strukt. Khim.* 5 (1964) p. 562
- 28 - E.I. GLADYSHEVSKY, Yu B. KUZ'MA *Zh. Strukt. Khim.* 6 (1965) p. 70
- 29 - Ya. P. YARMOLYUK, P.I. KRIPYAKE-
VICH *Kristallografiya* 13, 6 (1968) p. 991
- 30 - E.I. GLADYSHEVSKY, L.K. BORUSEVICH *Izvest. Akad Nauk SSSR, Metal.* 1
(1966) p. 159
- 31 - E.I. GLADYSHEVSKY *Poroshkov. Met.* 4-10 (1962) p. 46
- 32 - L.K. BORUSEVICH, E.I. GLADYSHEVSKY *Izvest. Akad Nauk SSSR, Metal.* 6
(1965) p. 120
- 33 - R. DUVAL *Thèse Nancy* (1970)
- 34 - G. RAISSON *Thèse Nancy* (1971)
- 35 - C.S. WUKUSICK *"Intermediate temperature behavior
of Cb-Al alloys" Rap. X DC 61-4-54
April 1961*
- 36 - J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, R.R. DILS *J. Electrochem. Soc.* 112, 6 (1965)
p. 583
- 37 - J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, M. ROS-
SETTI, D.W. LEE *Met. Trans.* 1 (1970) p. 479
- 38 - J.D. GADD *High Temperature Materials, Plansee
Seminar 1968*, p. 803
- 39 - *Brevet n° 70.29740 (12.8.1970)*

FIGURES

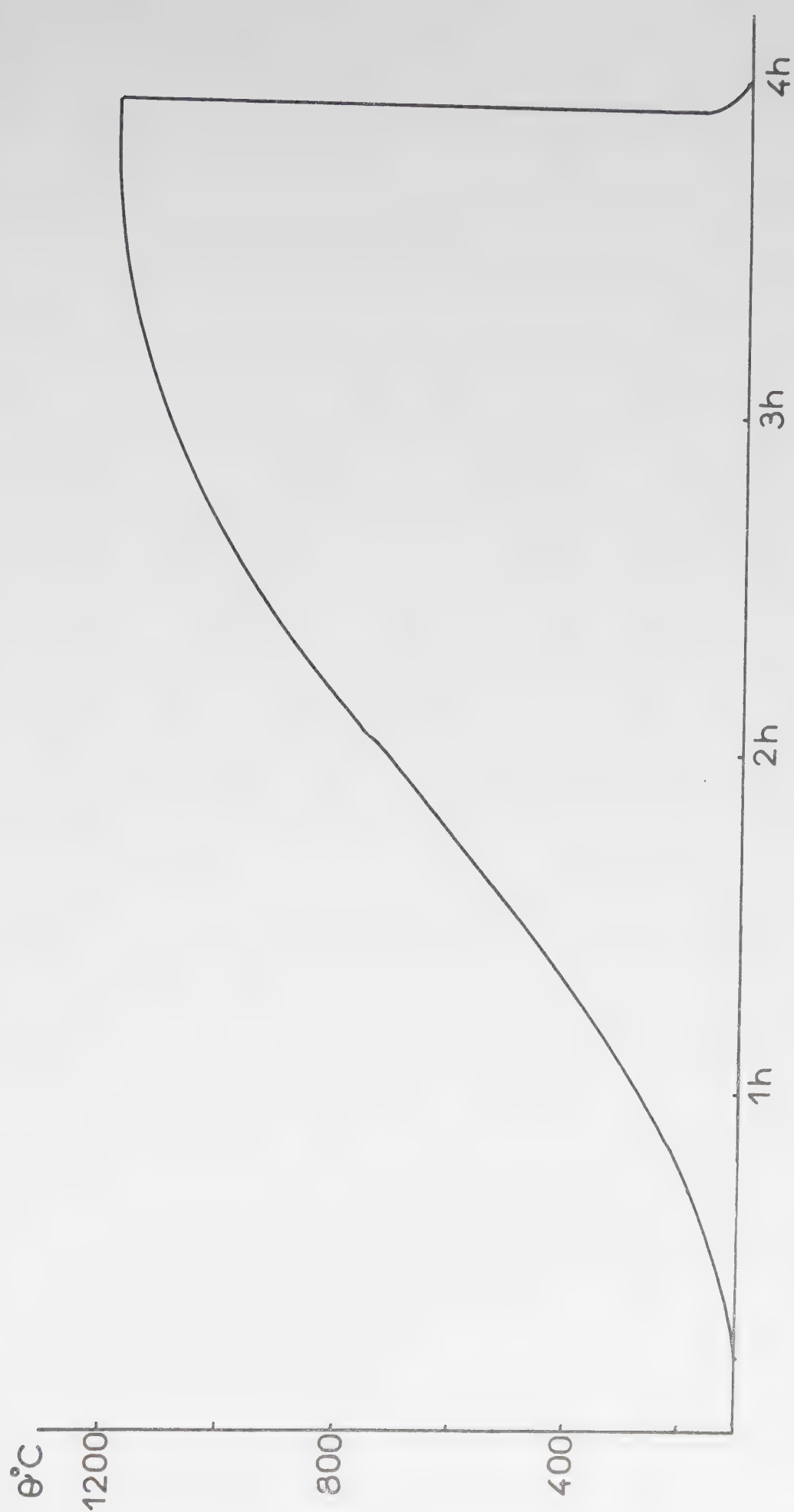


FIGURE 1 : Cycle d'oxydation type S.N.E.C.M.A. C 1200°C.

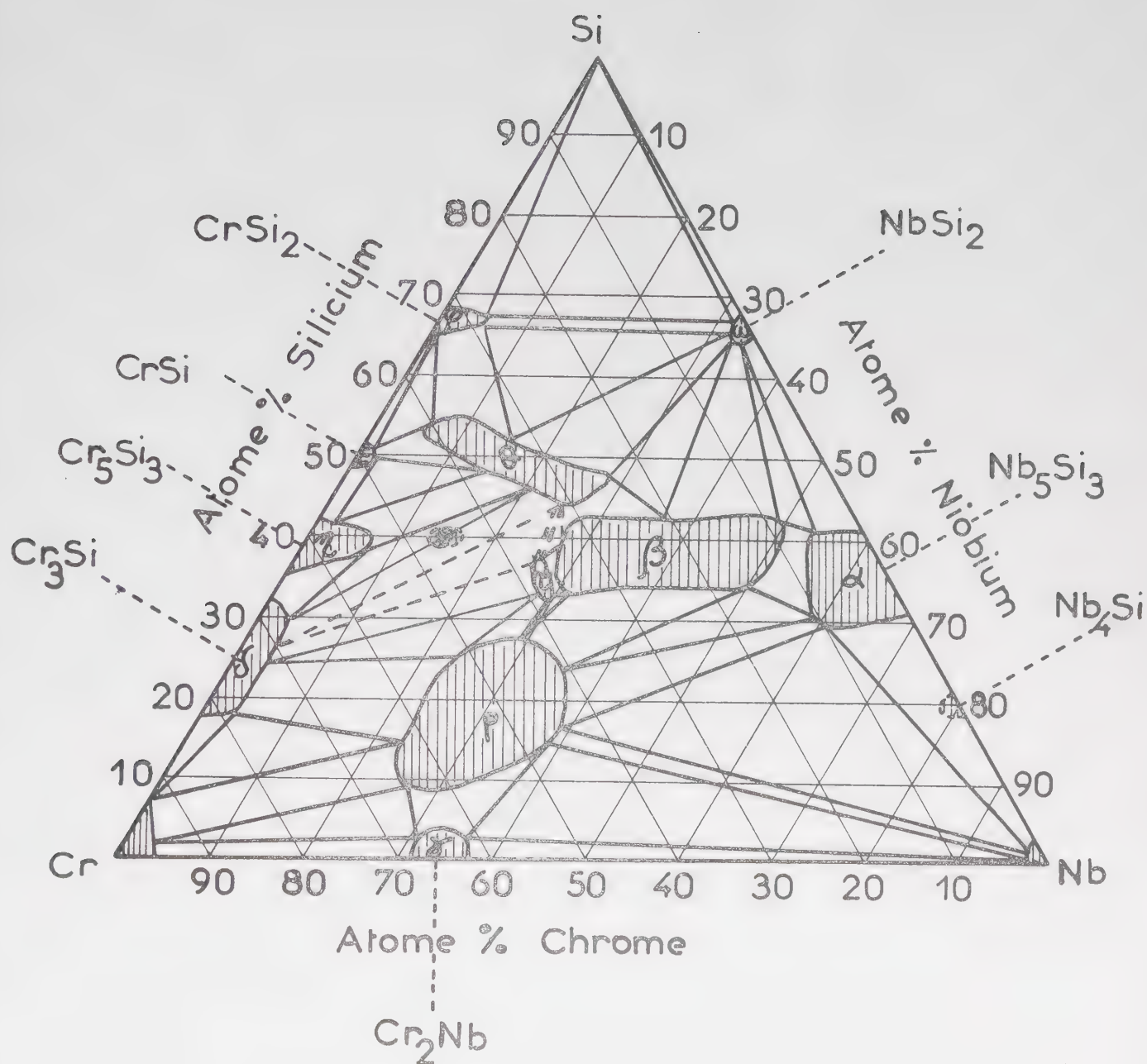


FIGURE 2 : Diagramme Nb-Cr-Si . Section à 1000°C.(15)

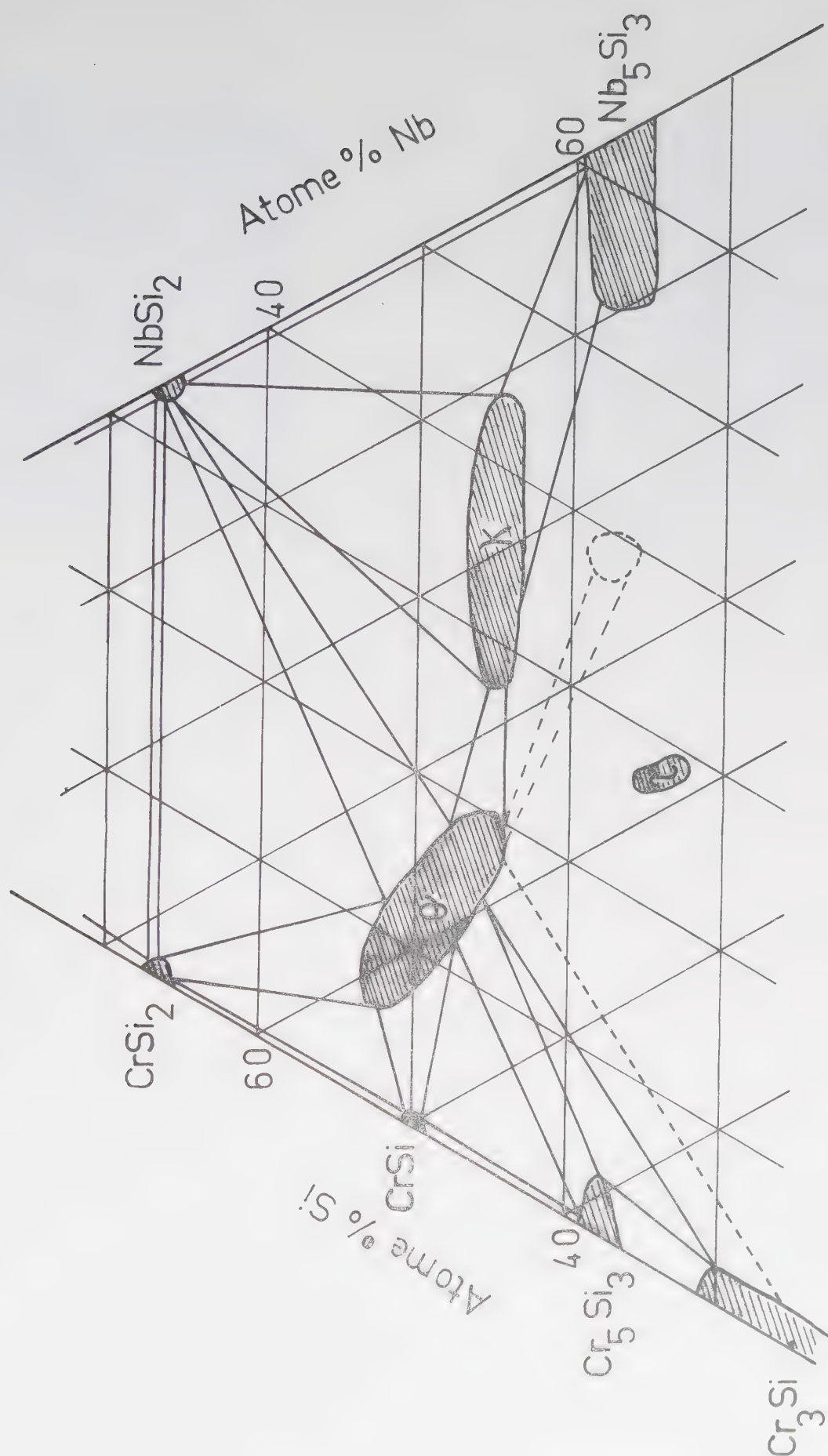
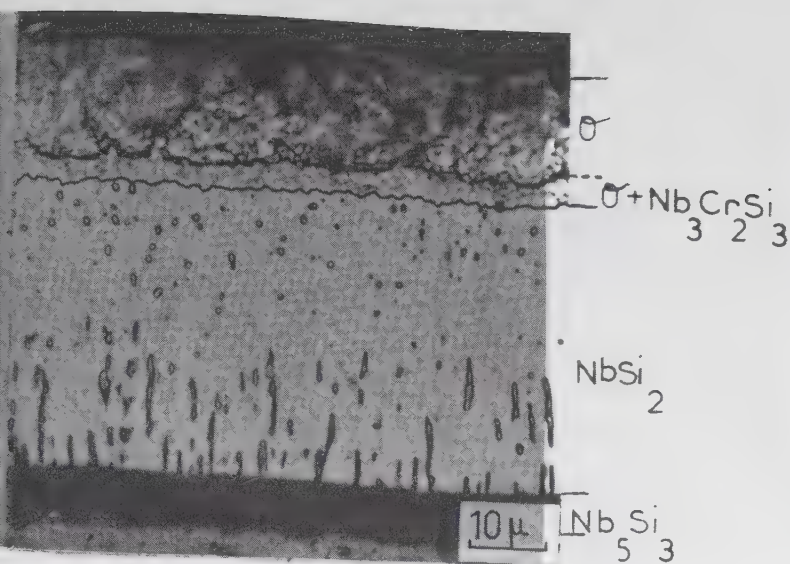
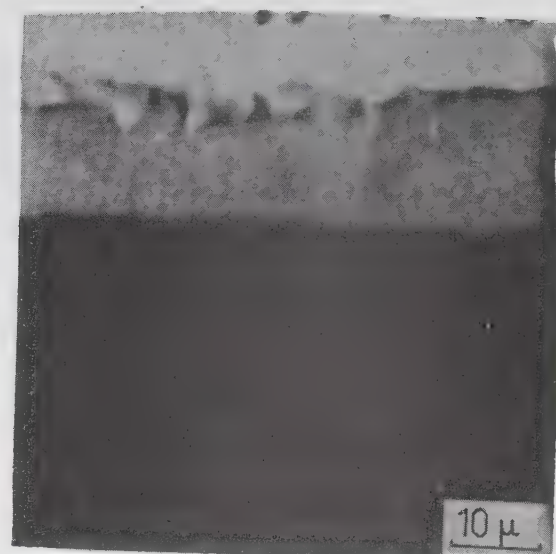


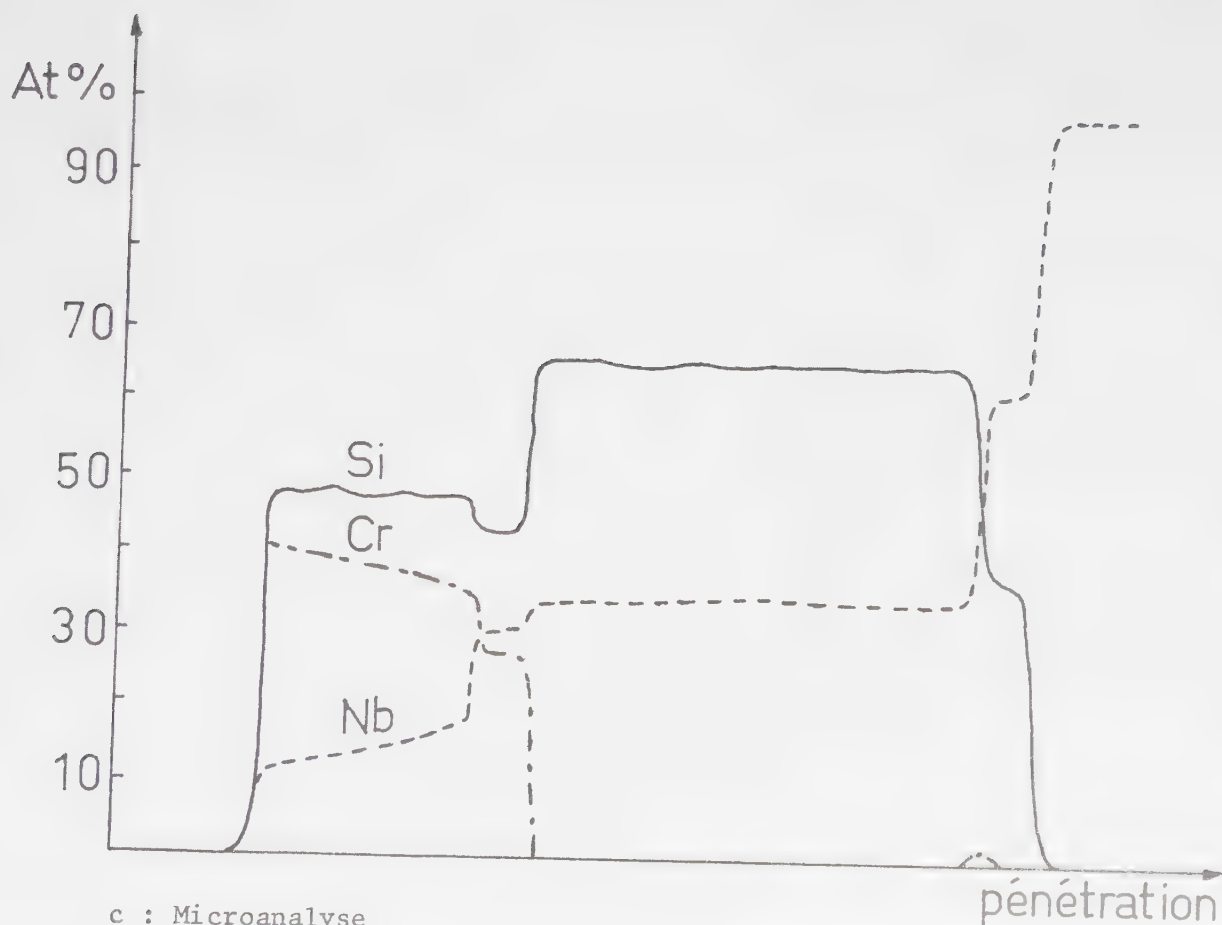
FIGURE 3 : Ebauche du diagramme ternaire Nb-Cr-Si à 1200°C.



a : Micrographie



b : Image électronique



c : Microanalyse

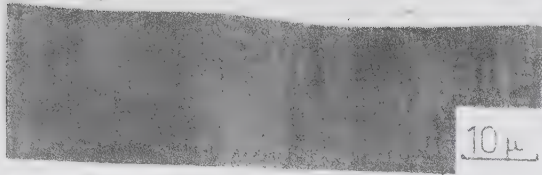
FIGURE 4 : Revêtement résultant de la siliciuration par des alliages $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ avec $0,35 \leq x \leq 0,65$.



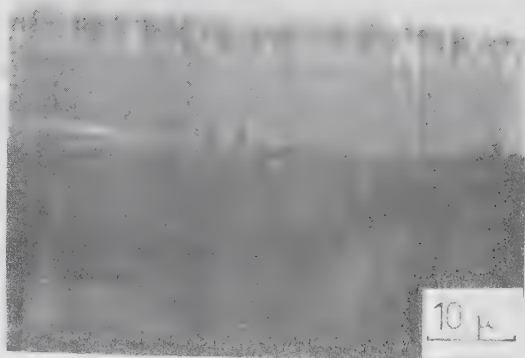
0 + NbCrSi₃ 2 3

NbSi₂

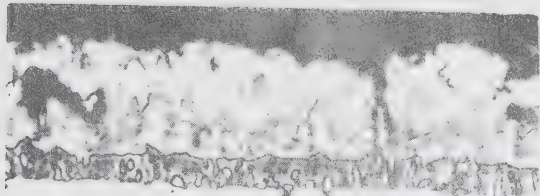
NbSi₅ 3



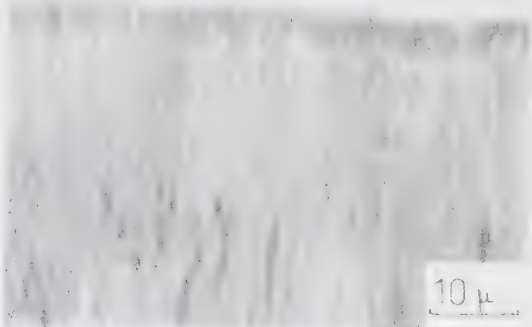
10 μ



10 μ



10 μ



10 μ



10 μ

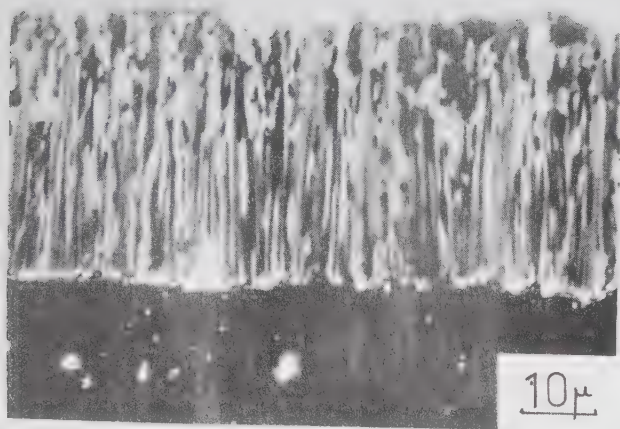


10 μ



NE 5

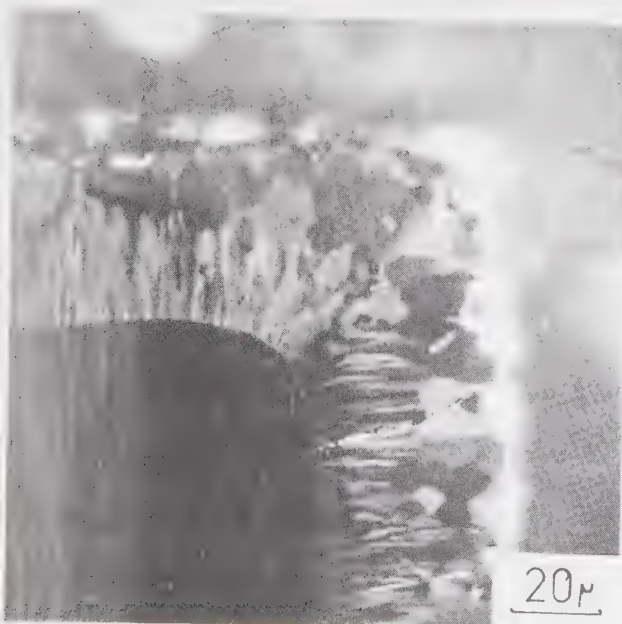




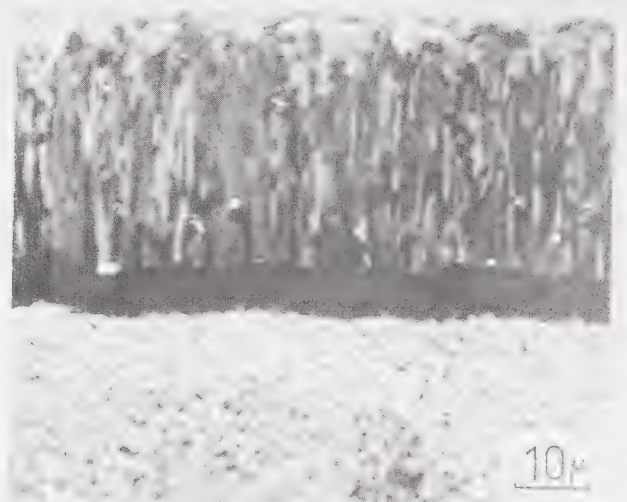
: 1 heure à 1150°C



: 45 minutes à 1250°C

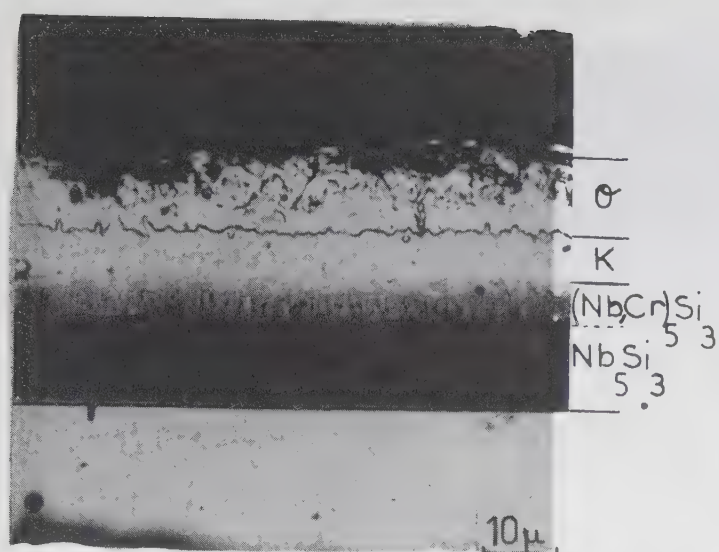


c : 45 minutes à 1250°C

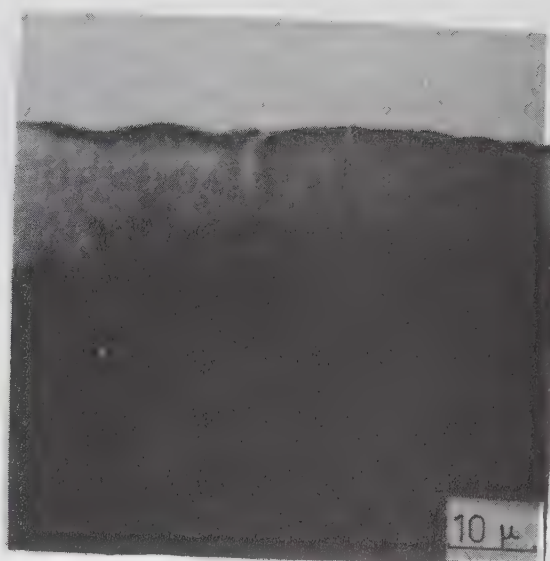


: 1 heure 30 à 1150°C
recuit sous argon 1 heure à

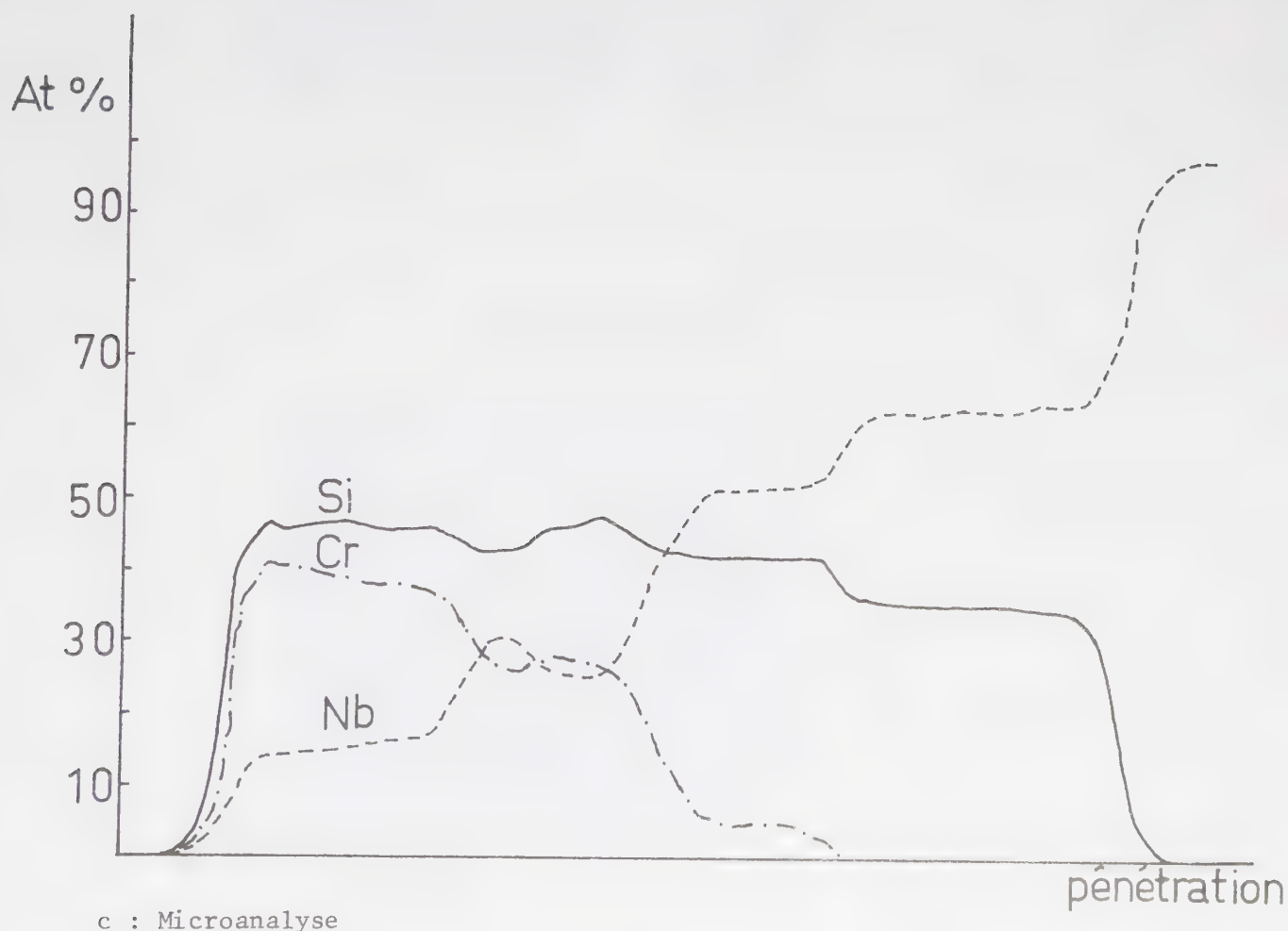
: échantillons siliciurés par le Silicium pur



a : Micrographie

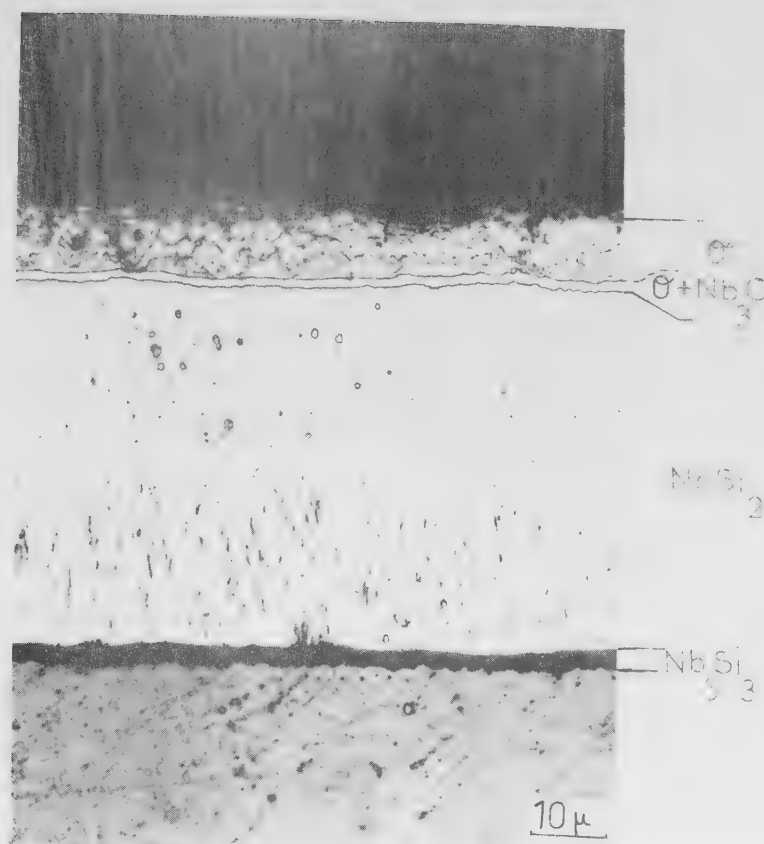


b: Image électronique

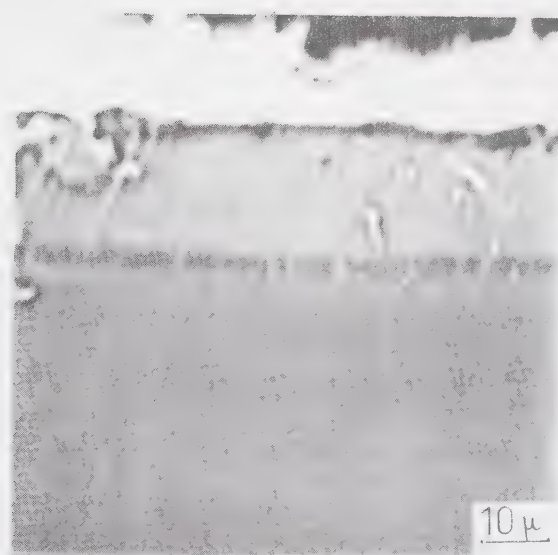


c : Microanalyse

FIGURE 8 : Revêtement résultant de traitement par Cr_5Si_3 .

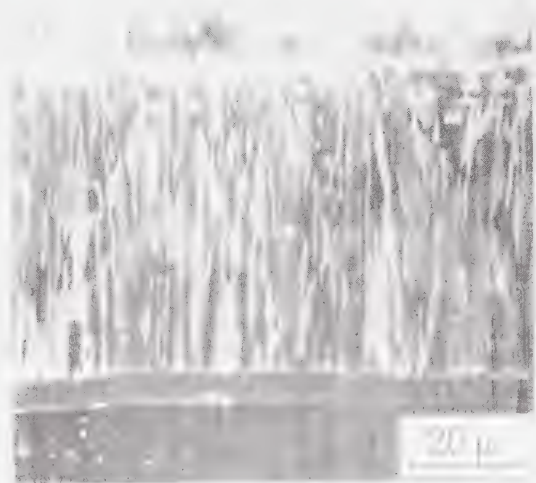
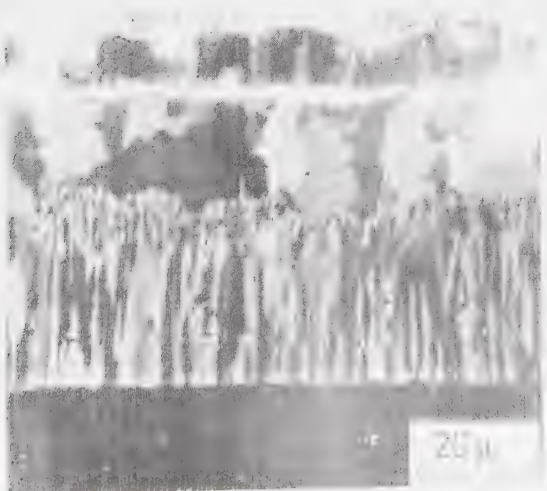
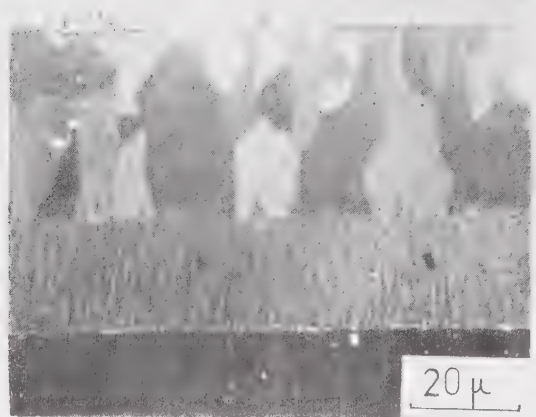
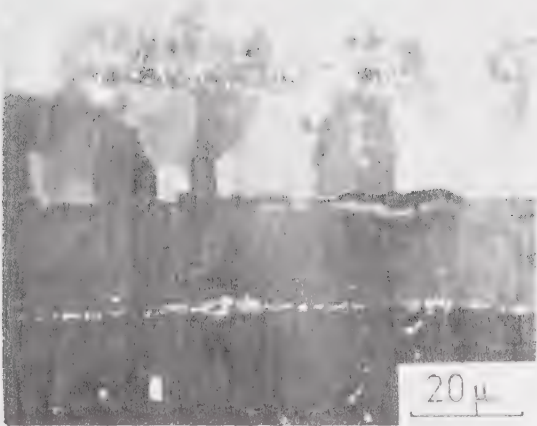
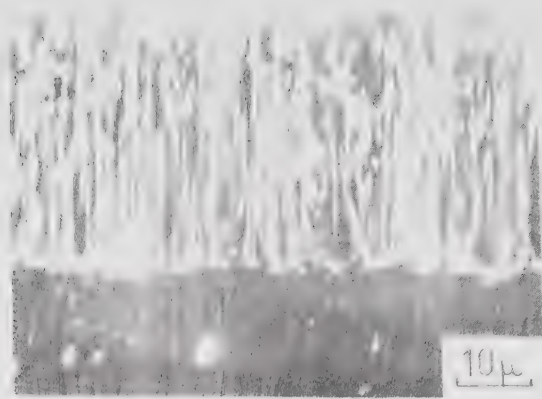


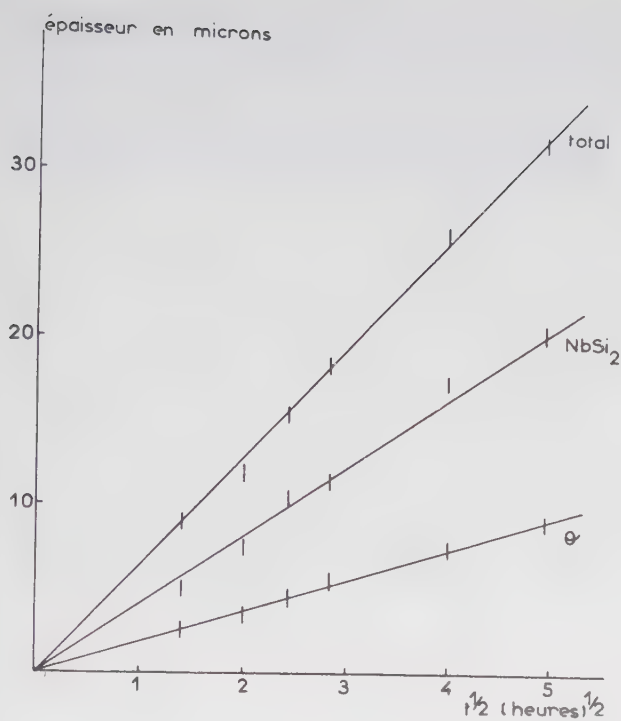
a : Micrographie



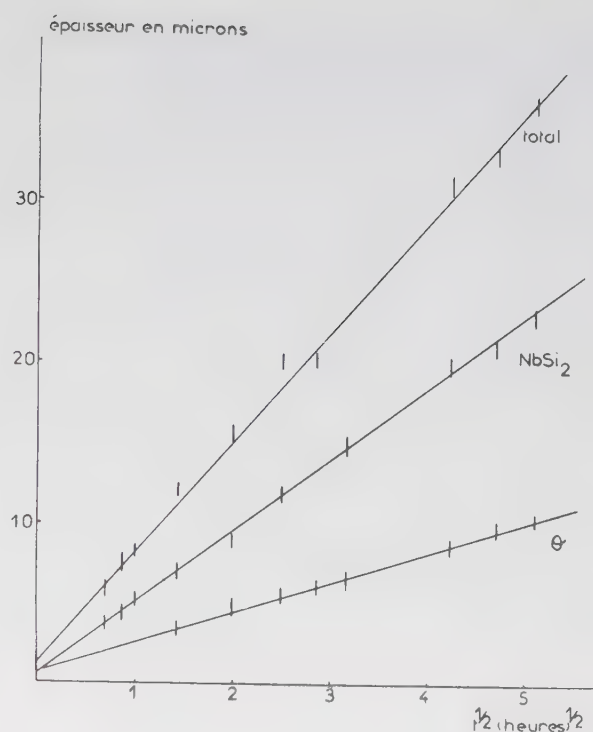
b : Image Electronique

FIGURE 9 : Echantillon siliciuré puis traité par l'air

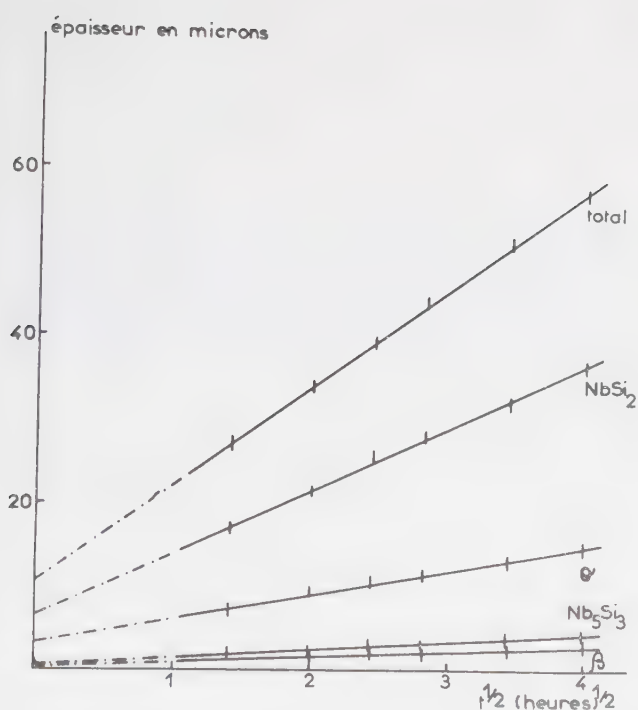




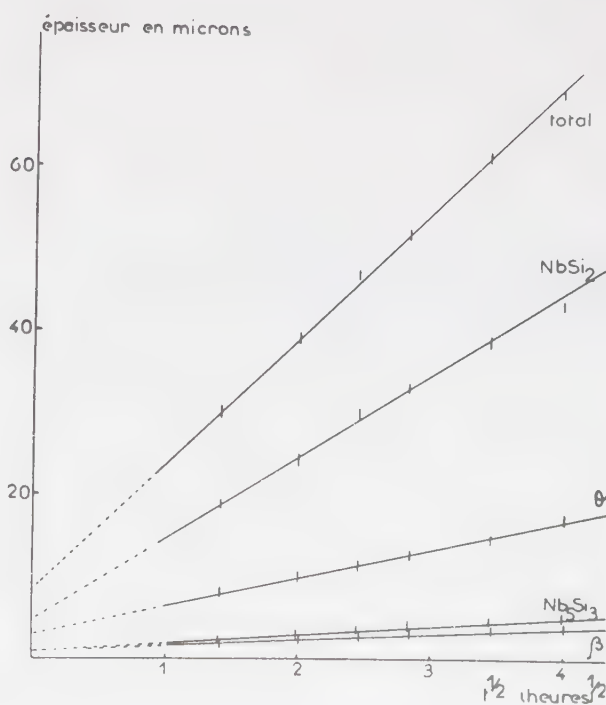
a : 1100°C



b : 1150°C



c : 1200°C



d : 1250°C

FIGURE 11 : Croissance du revêtement au cours du traitement par l'alliage $\text{Cr}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$.



CSi₂

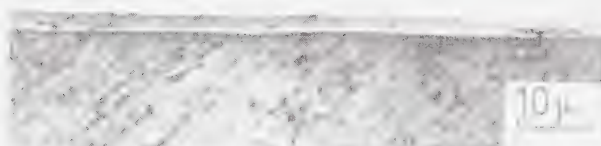
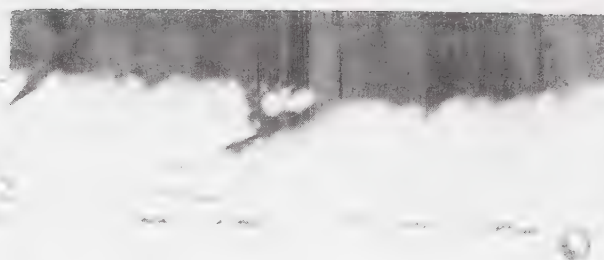
NbS



ICP
 u : f₁ : 2 : 0
 e : f₁ : 1 : 0



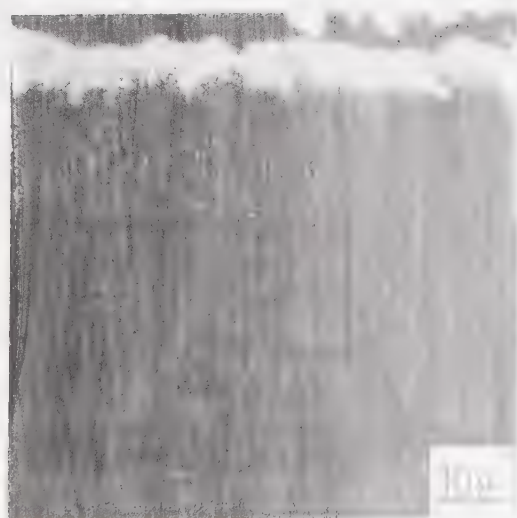
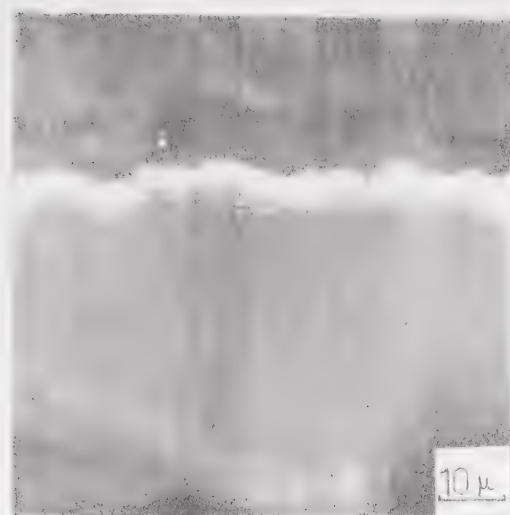
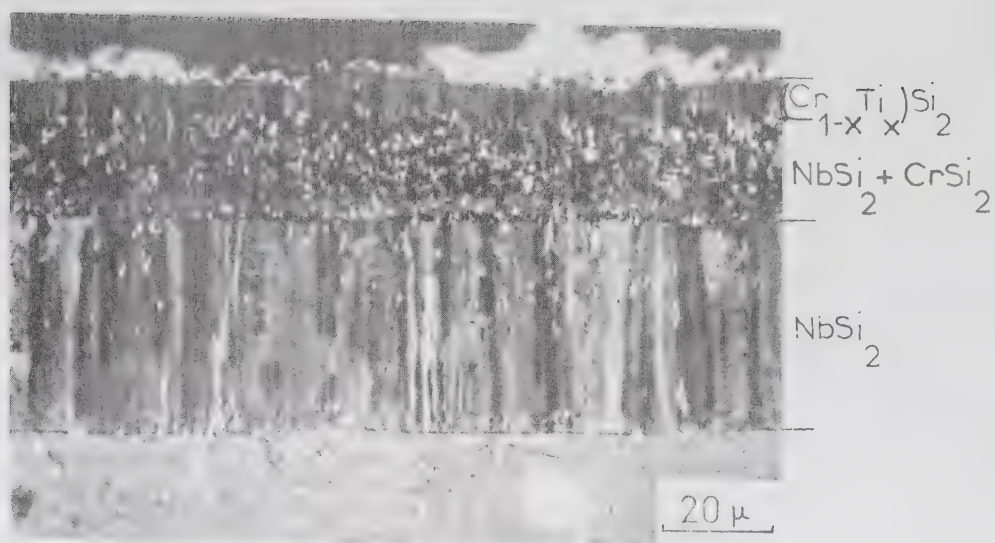
ICP
 u : f₁ : 2 : 0
 e : f₁ : 1 : 0





30 min.

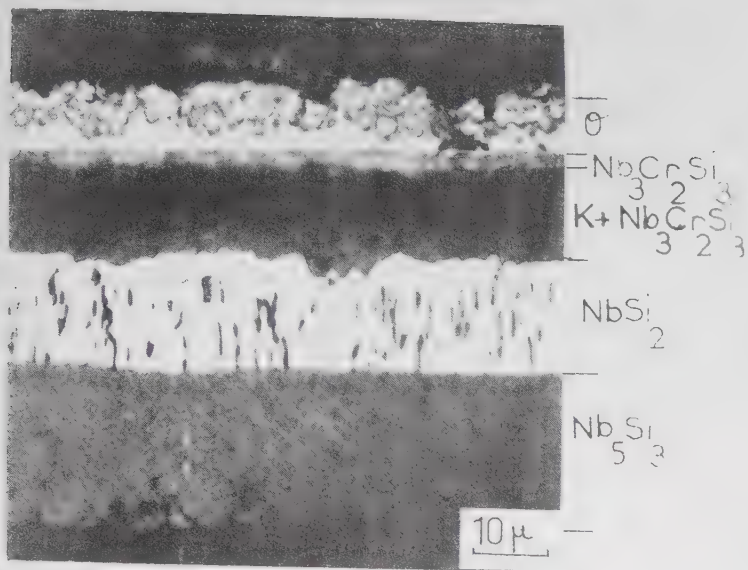
FIGURE 15. (1) Stement (2) couche (3) pellicule (4) stement par CrSi (5) (6) (7).



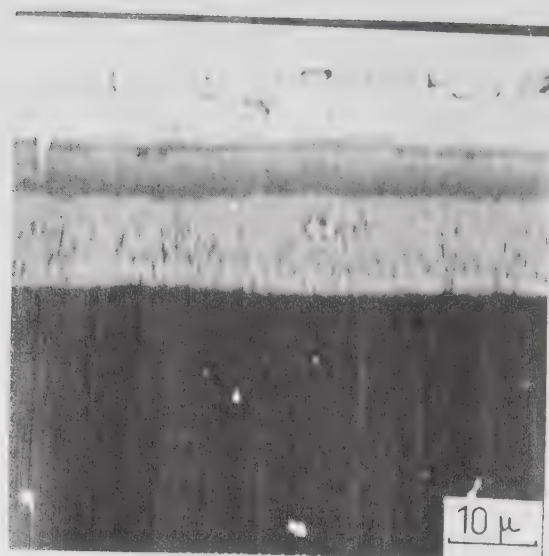
16 heures à 1100°C



16 heures à 1100°C



a : Micrographie



b : Image électronique







FIGURE 19 : Isothermes de diffusion.

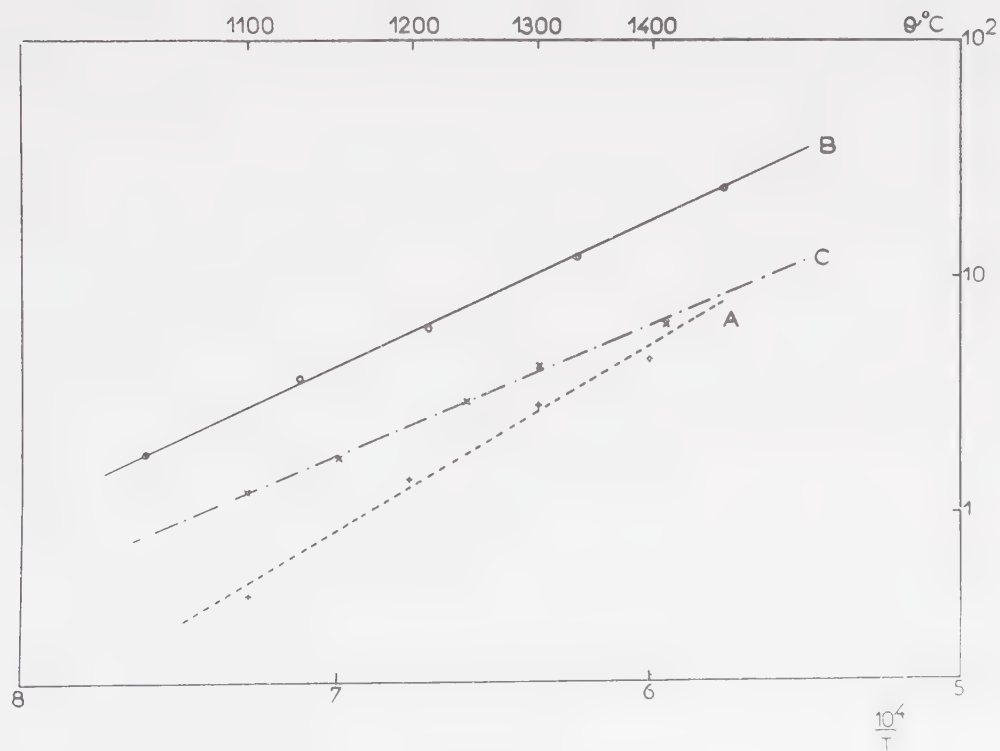
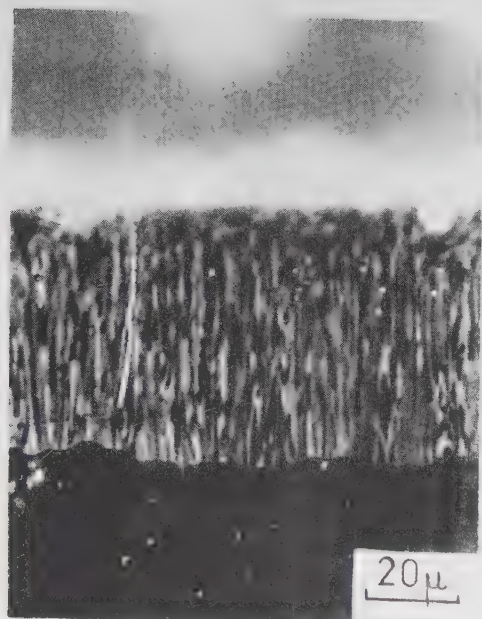


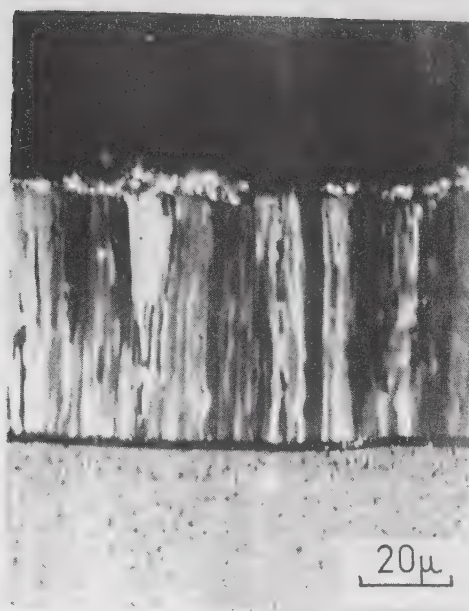
FIGURE 20 : Lois d'Arrhénius : A - présente étude

B - Bartlett (Trans. AIME 236, 1966, 1230)

C - Courrier (Thèse Nancy, 1972)



a



b

FIGURE 22 : Photographies des alliages par différents alliages Ti-Si.

a) 100°C par l'alliage TiSi-TiSi_2

b) 100°C par l'alliage $\text{TiSi-Ti}_5\text{Si}_3$



FIGURE 21 : Relation entre μ et $4\sqrt{t(h)}^{1/2}$

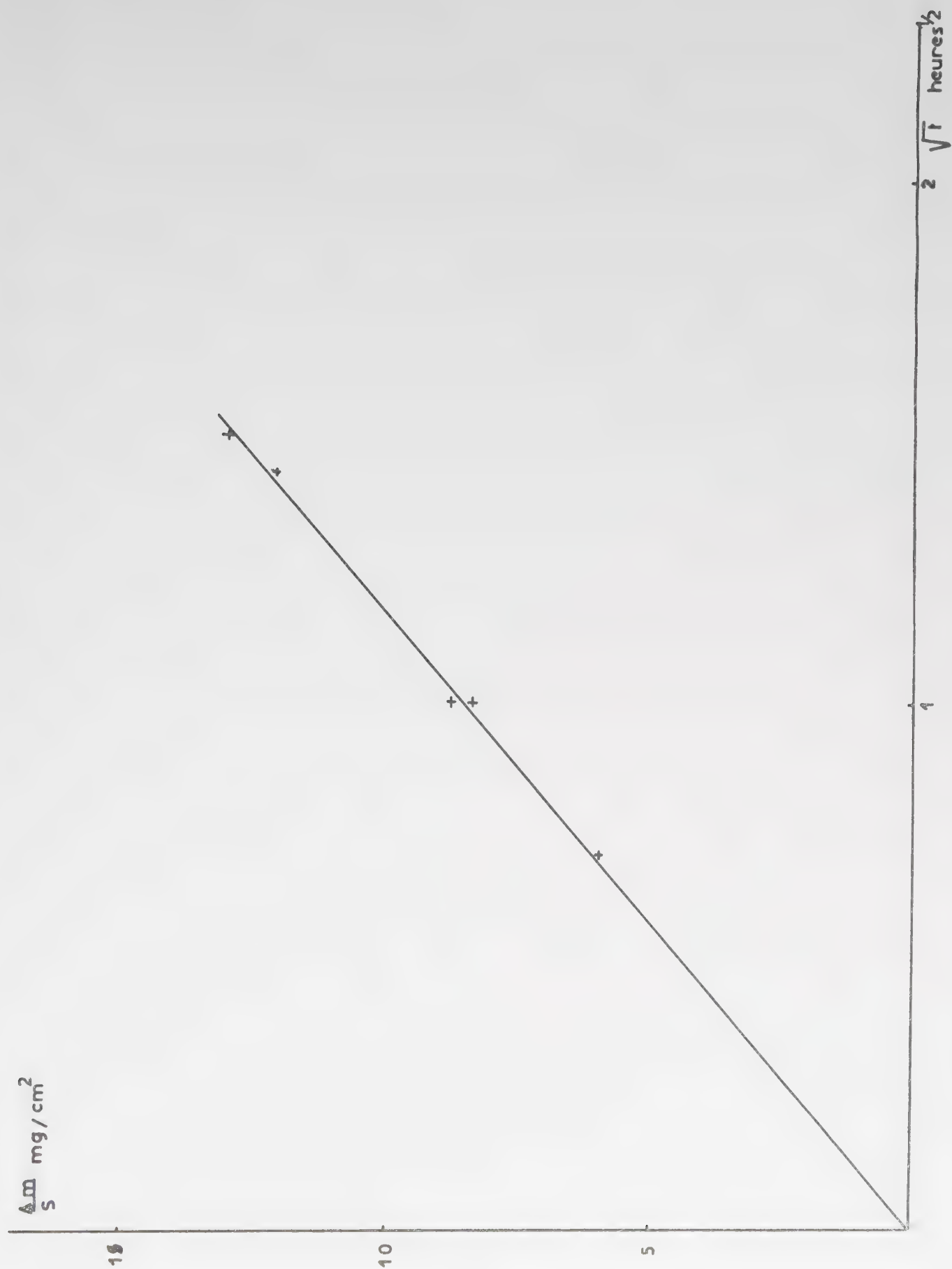


FIGURE 23 / Titanisation du niobium. Isotherme 1000°C , $P_{I_2} \gg 0,5 \text{ atm}$.

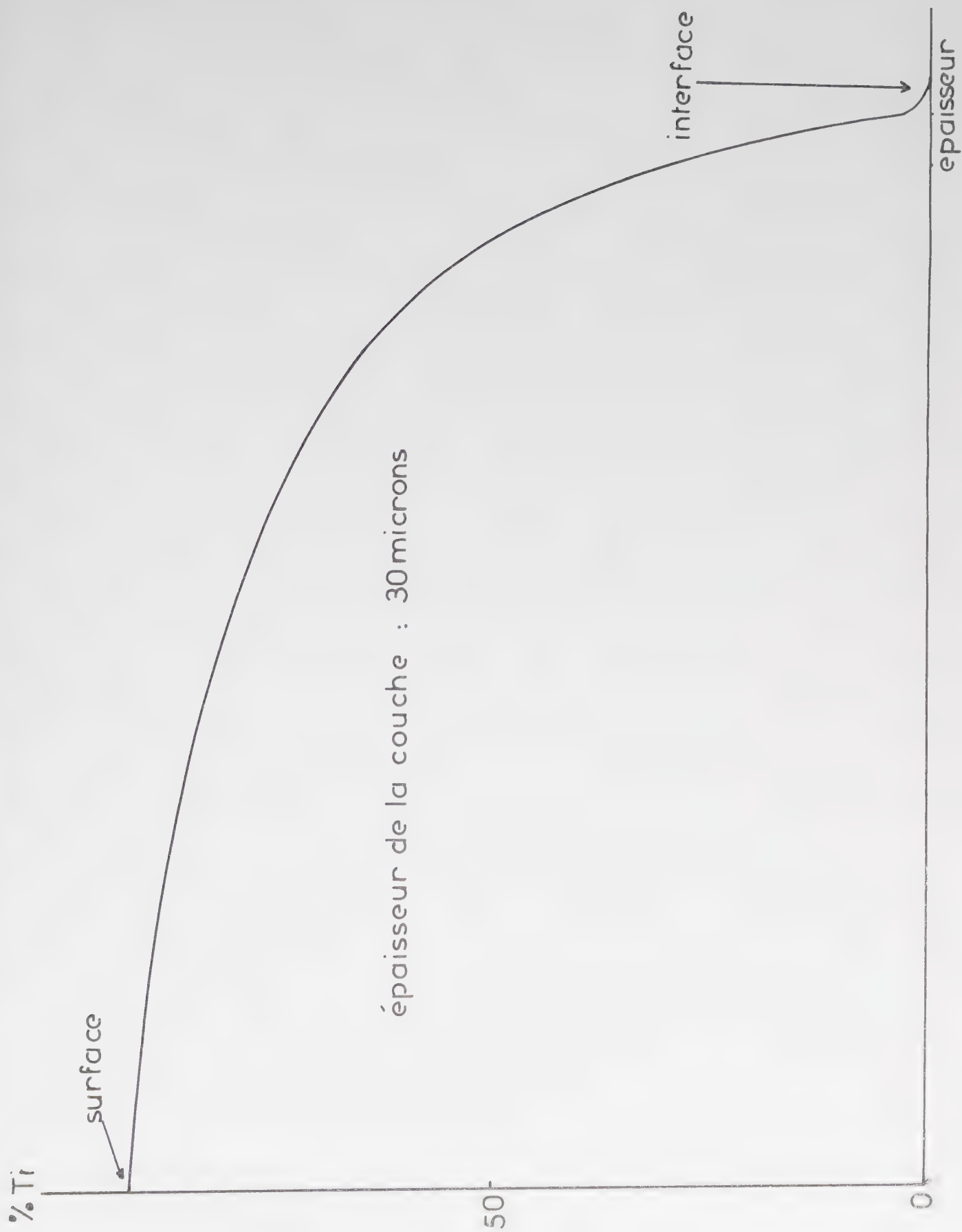


FIGURE 24 : Gradient de concentration du Ti dans la couche Nb-Ti.

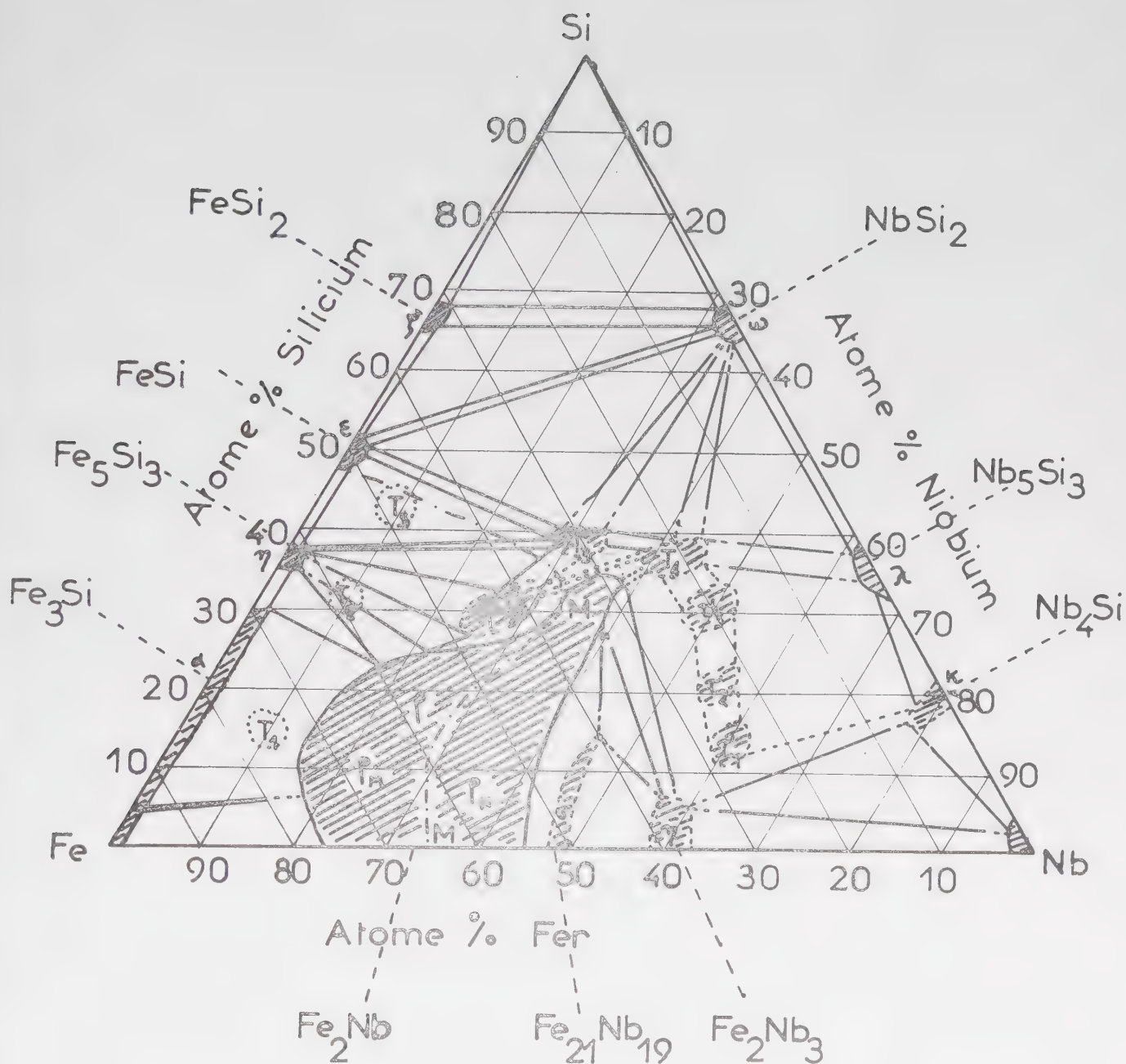


FIGURE 26 : Diagramme Nb-Fe-Si . Section à 1000°C.(22)

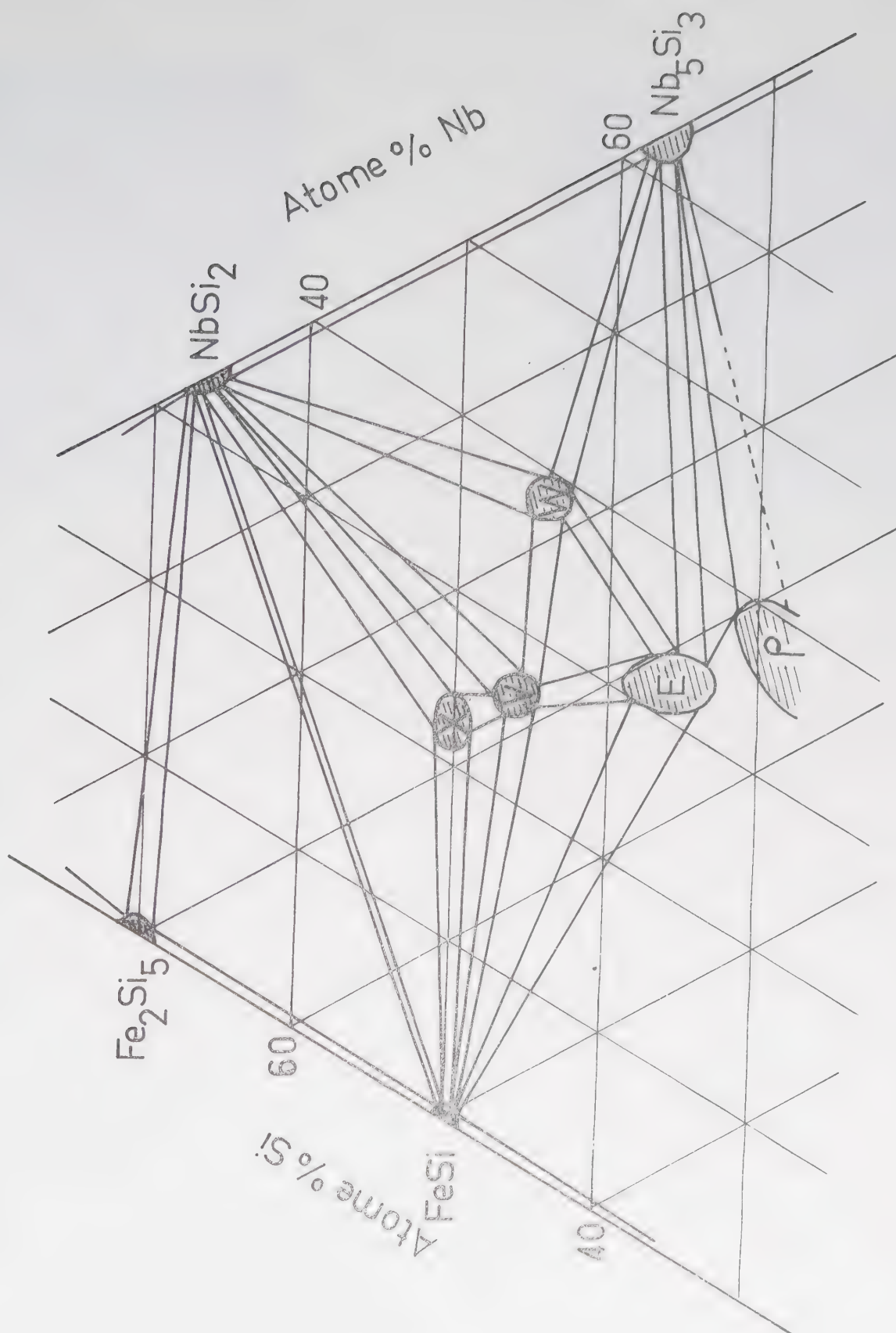
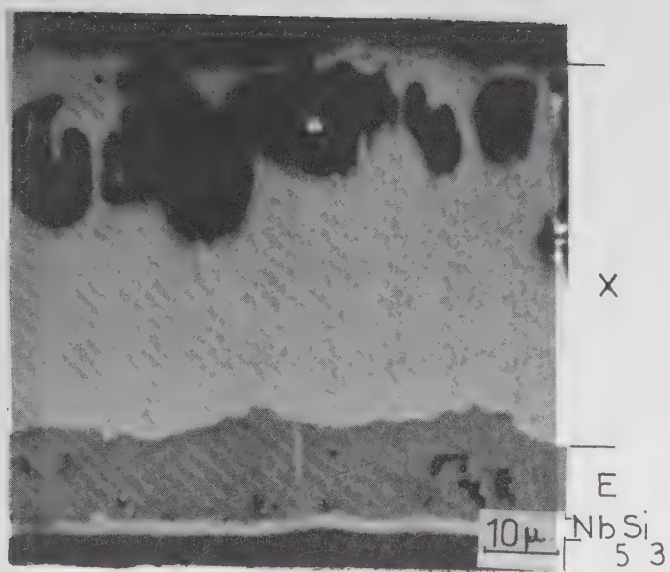
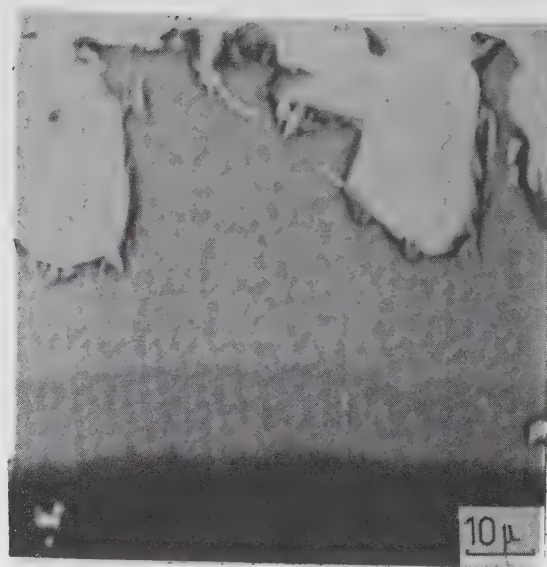


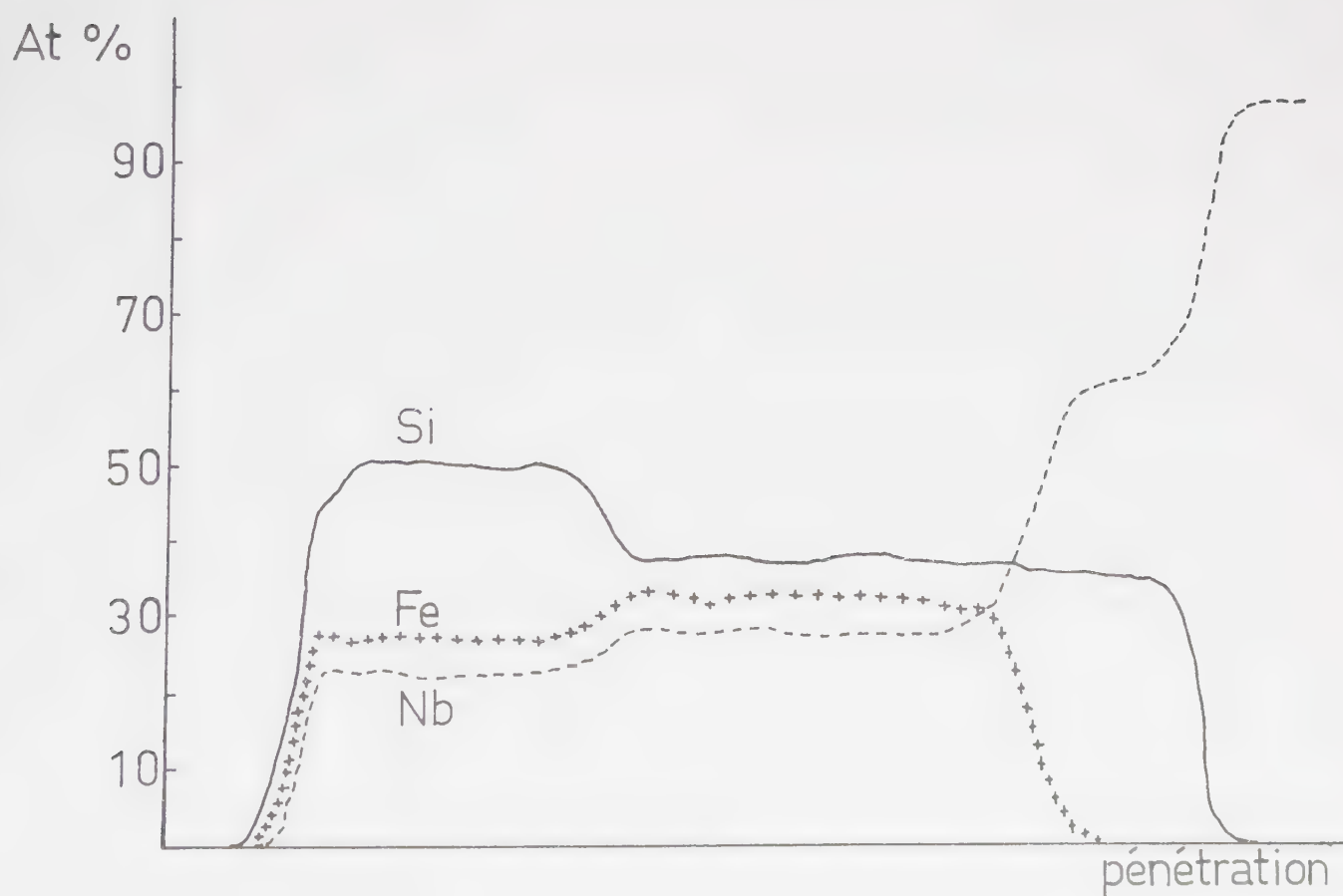
FIGURE 27 : Diagramme Nb-Fe-Si. Section à 1200°C.



a : Micrographie

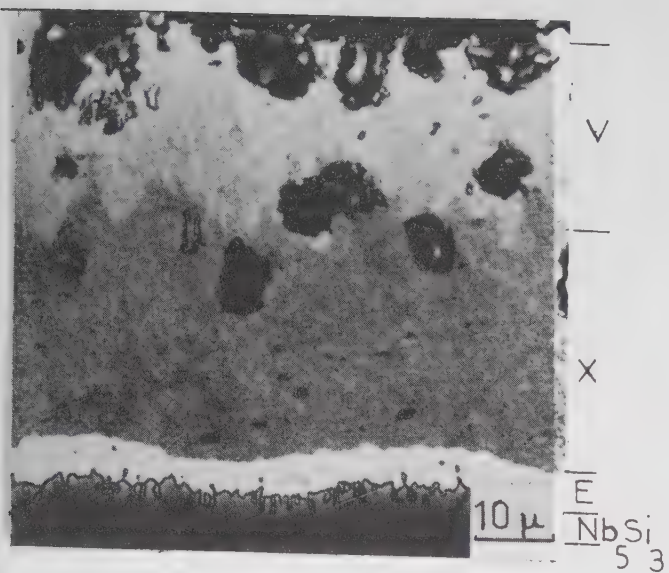


b : Image électronique

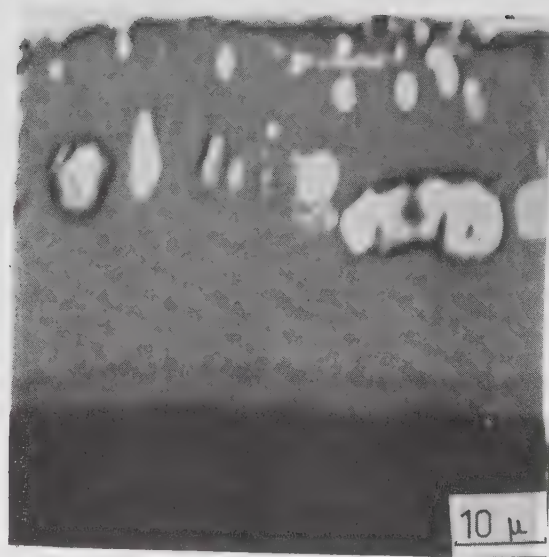


c : Microanalyse

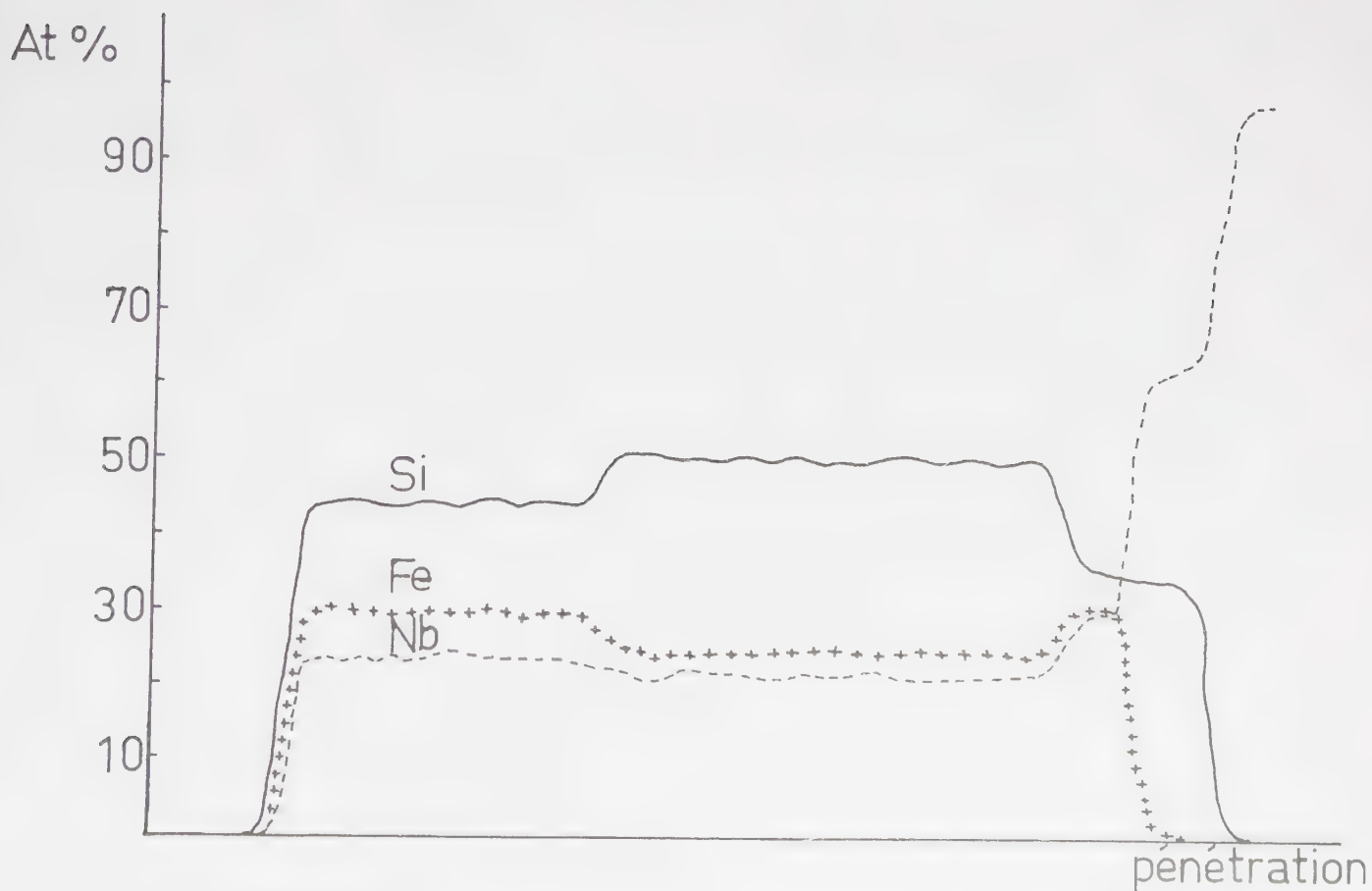
FIGURE 28 : Revêtement résultant de traitement par FeSi pendant 24 heures à 1200°C.



a : Micrographie



b : Image électronique



c : Microanalyse

FIGURE 29 : Revêtement résultant de traitement par FeSi pendant 24 heures à 1250°C.

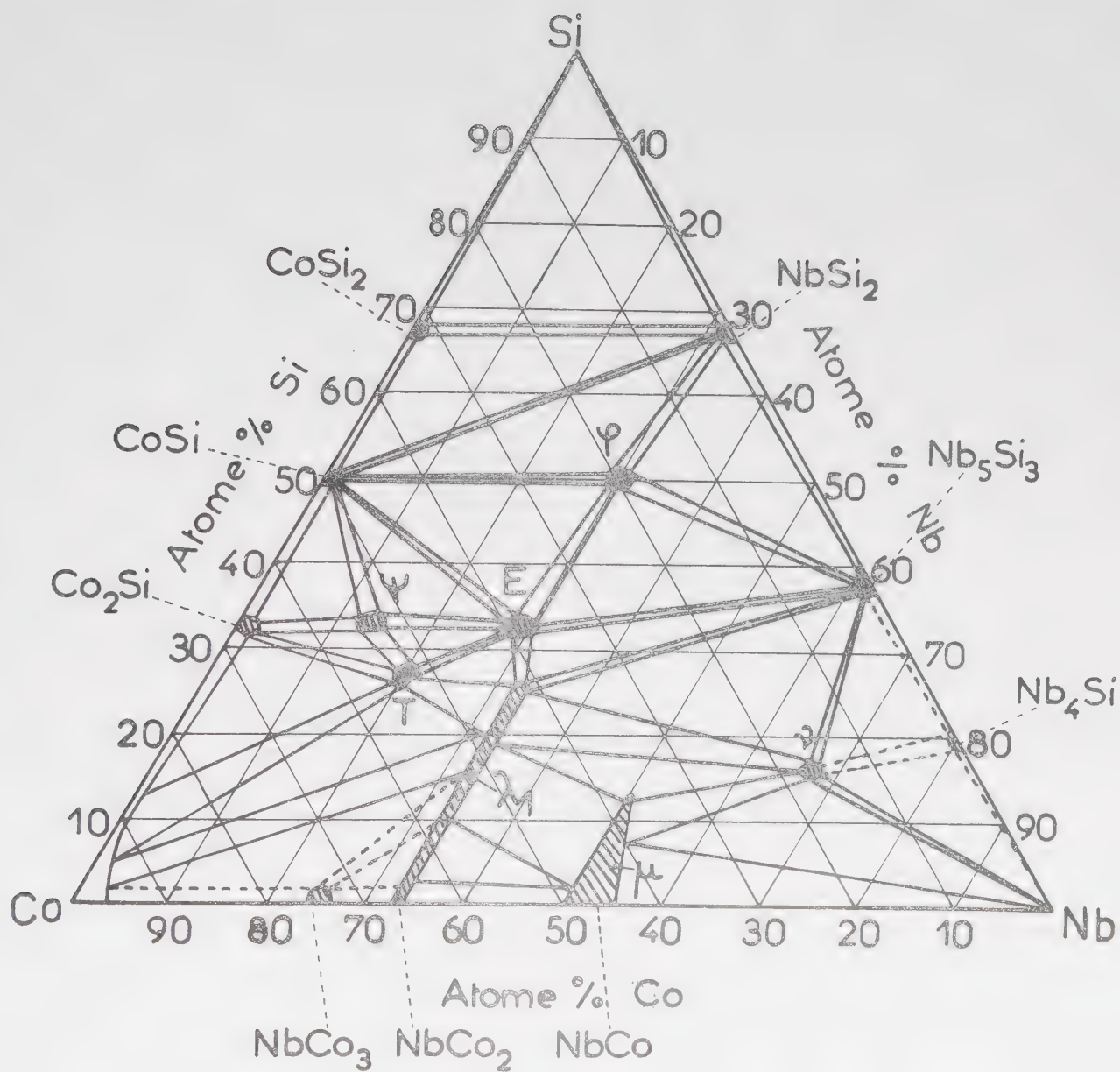


FIGURE 30 : Diagramme ternaire Nb-Co-Si. Section à 800°C (26).

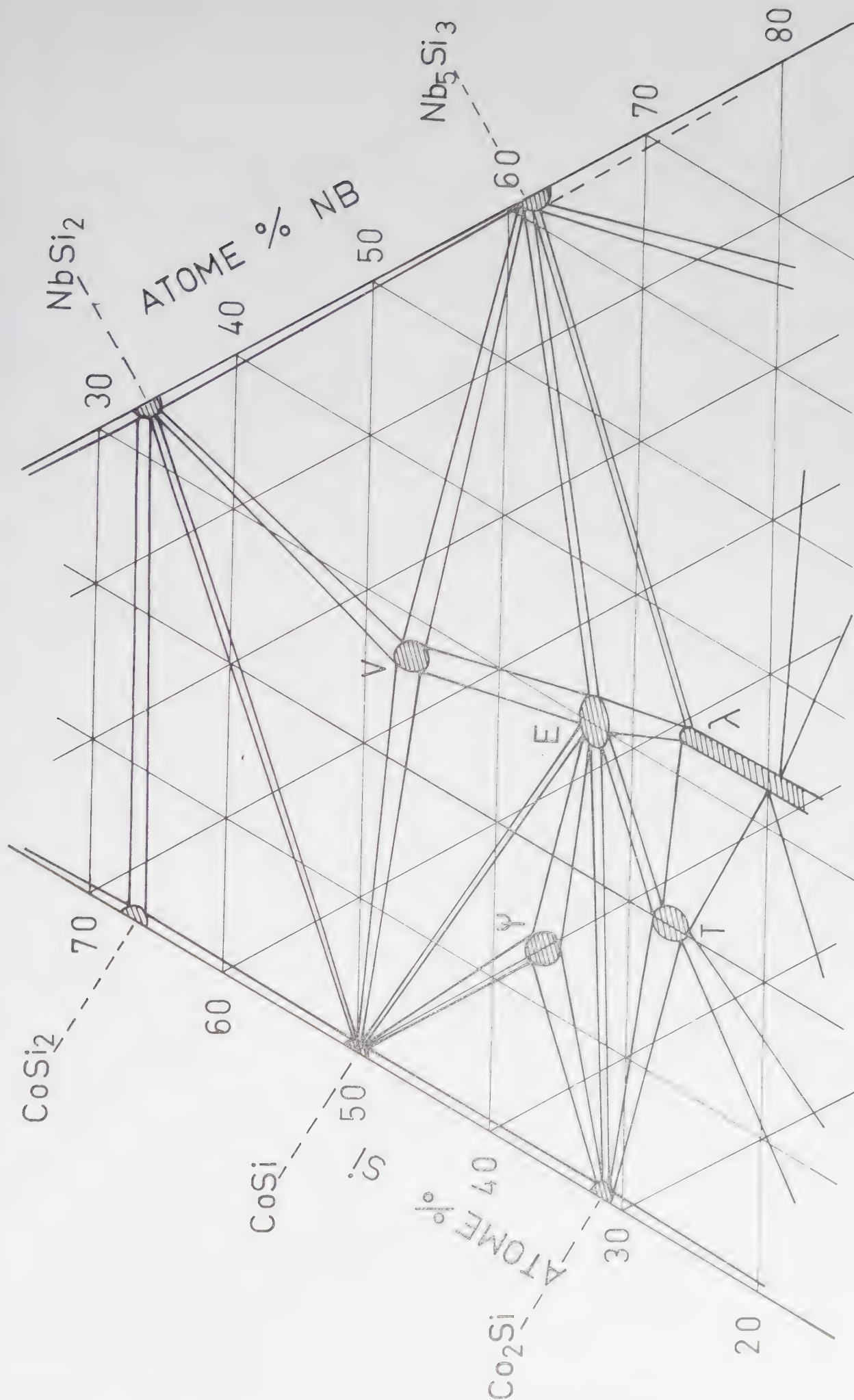
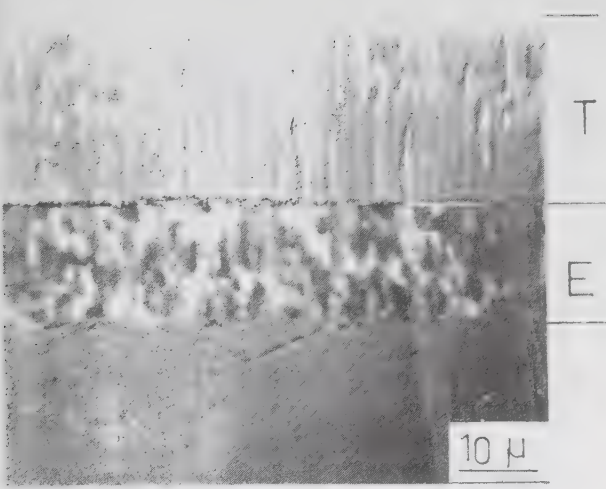
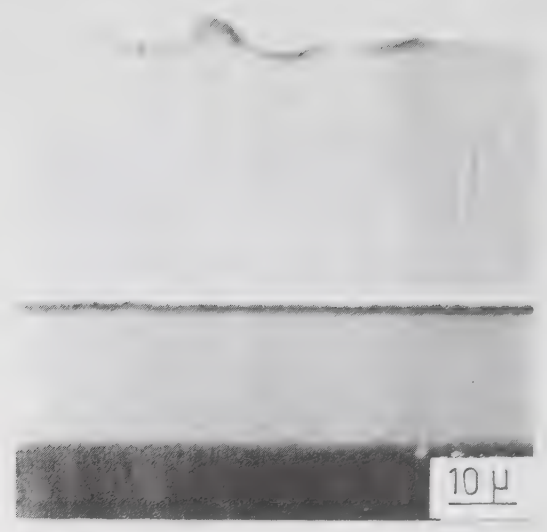


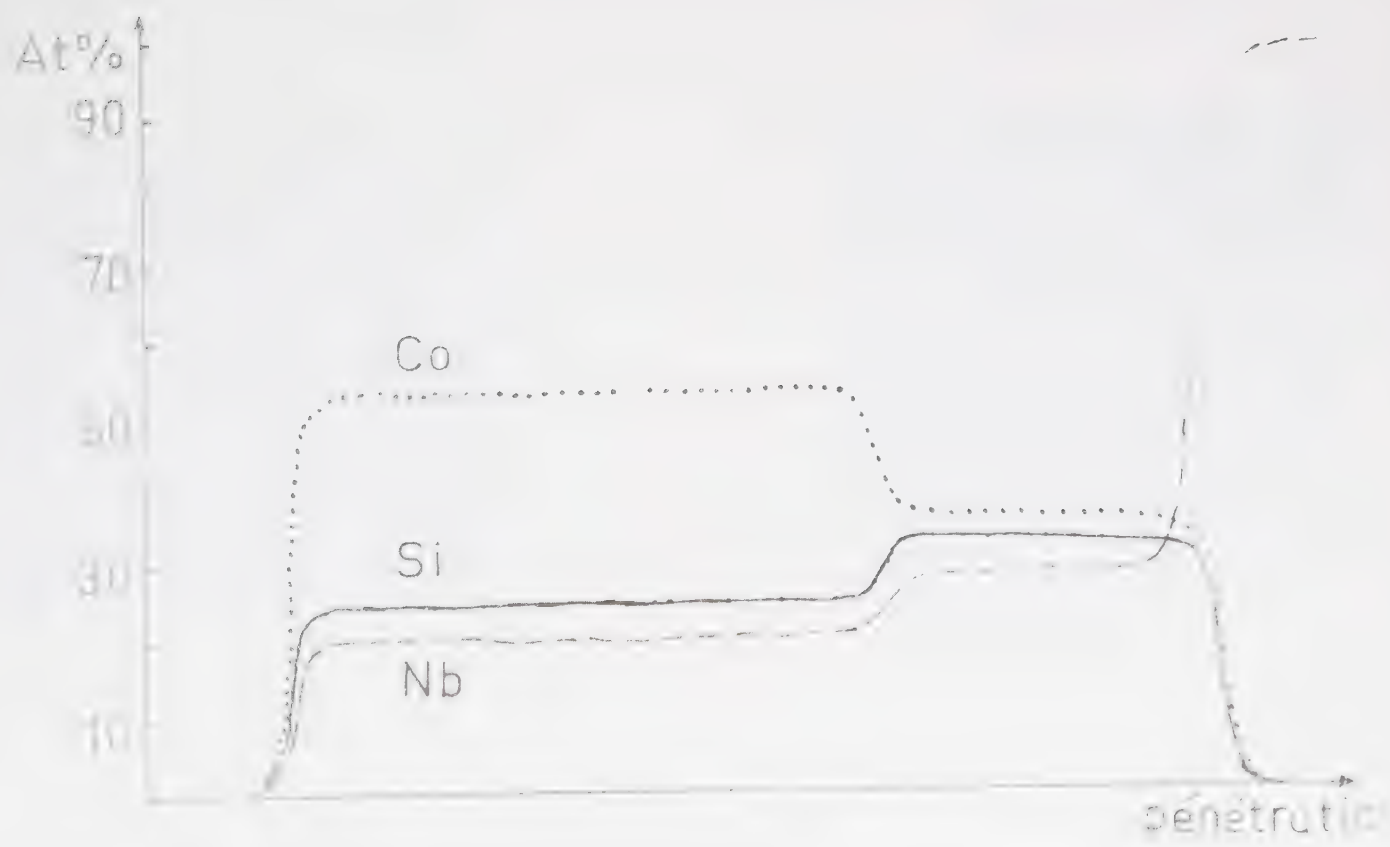
FIGURE 31 : Ebauche du diagramme ternaire Nb-Co-Si à 1200°C.

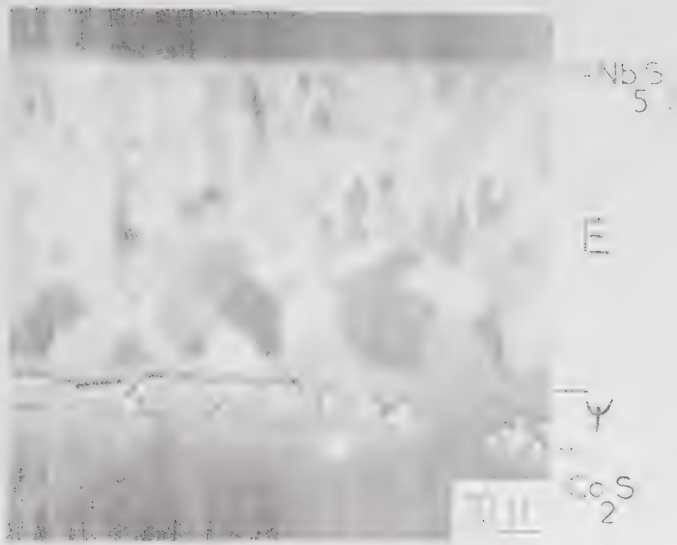


a : Micrographie



b : Image électronique

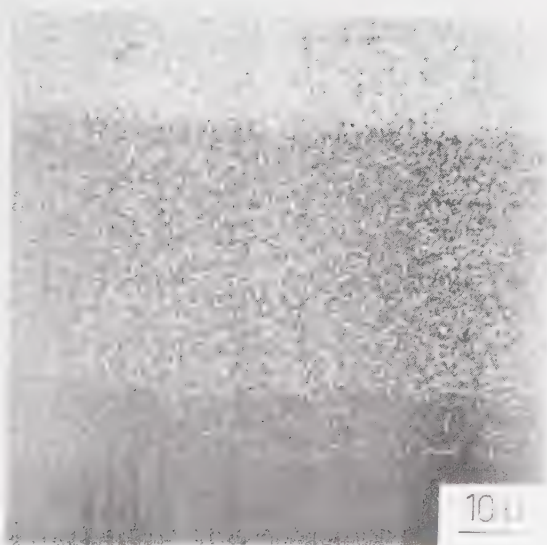




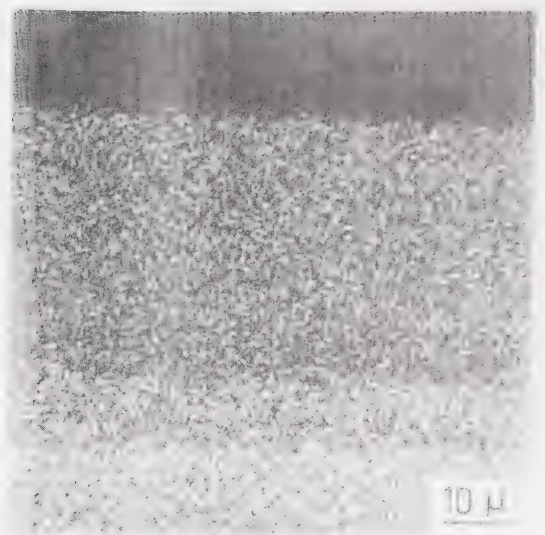
a : Micrographie



b : Image électro



c : Image X Co K_α



d : Image X Co K_α

FIGURE 33 : Couple Niobium pur/alliage CoSi-Co₂Si traité 24 heures à 1200°C
Pression de 1 at. 10 K f/cm².

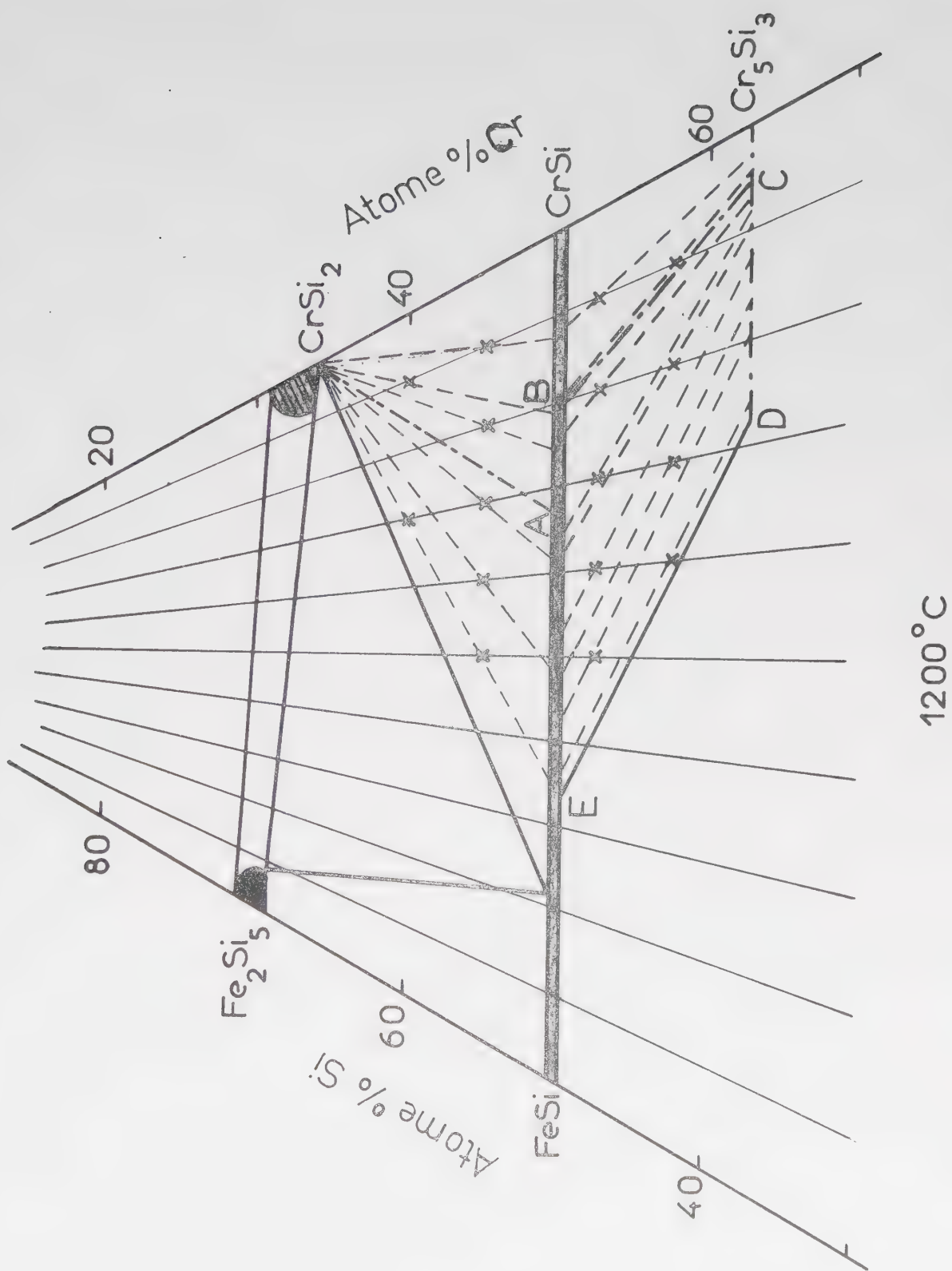


FIGURE 34 : Diagramme Cr-Fe-Si. Section à 1200°C.

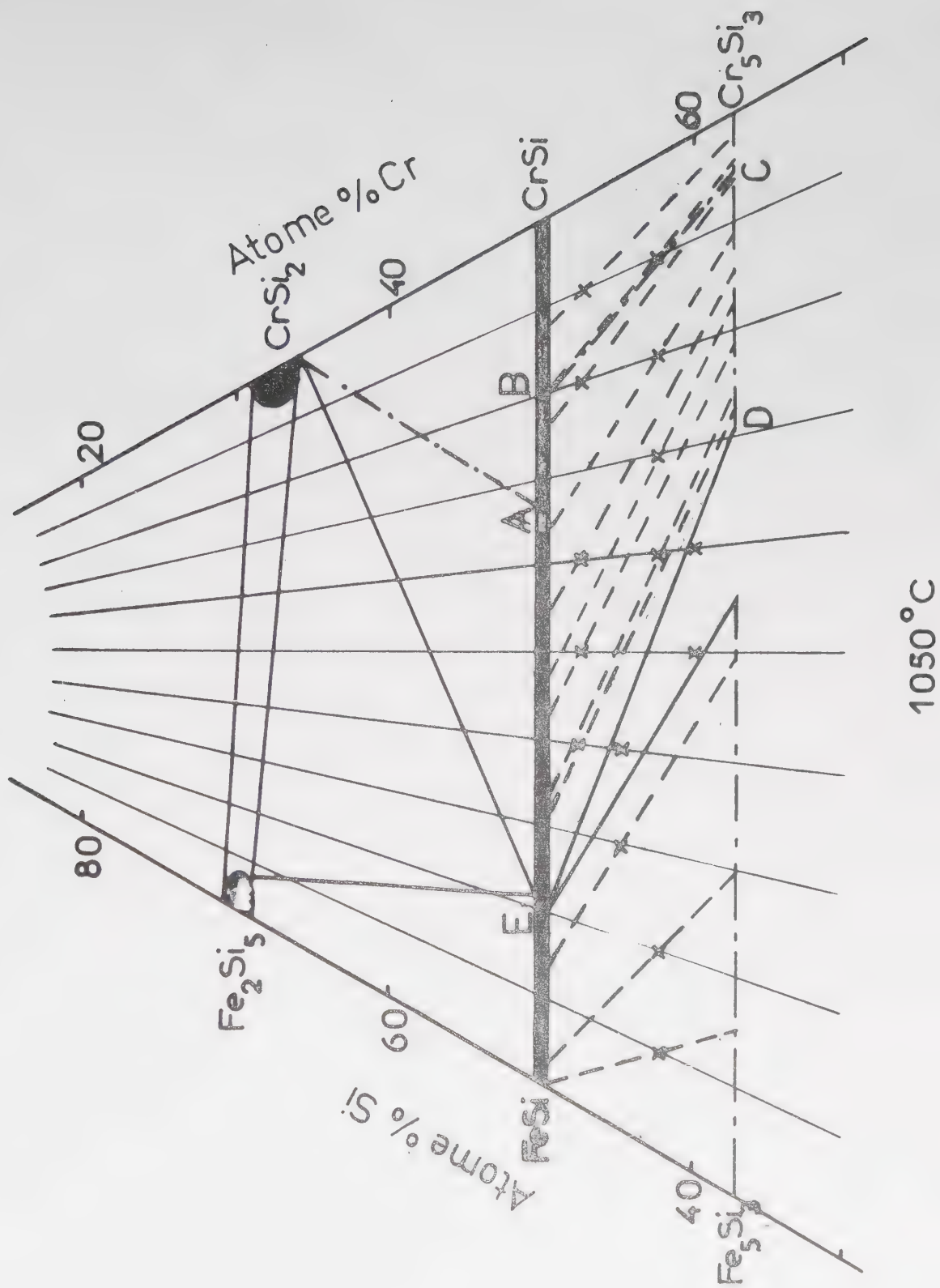
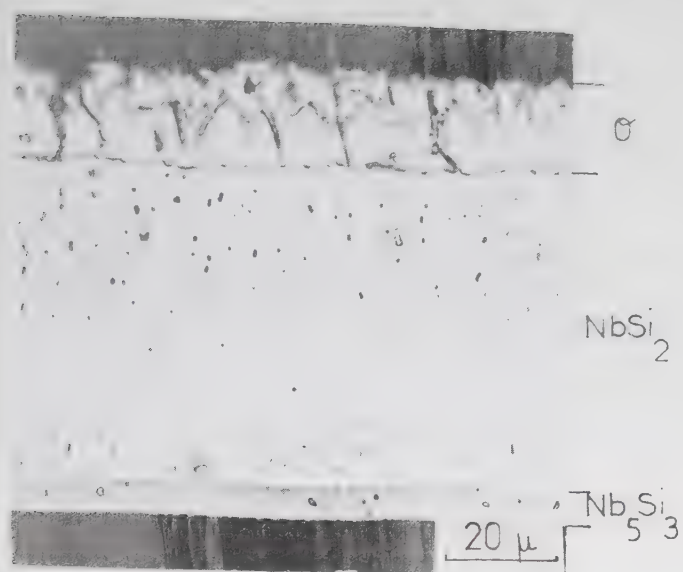
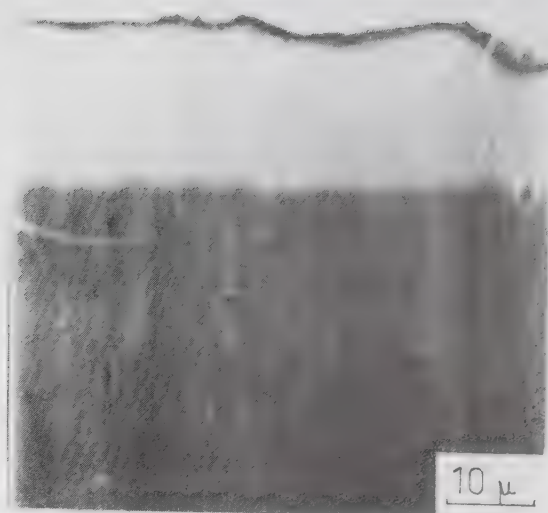


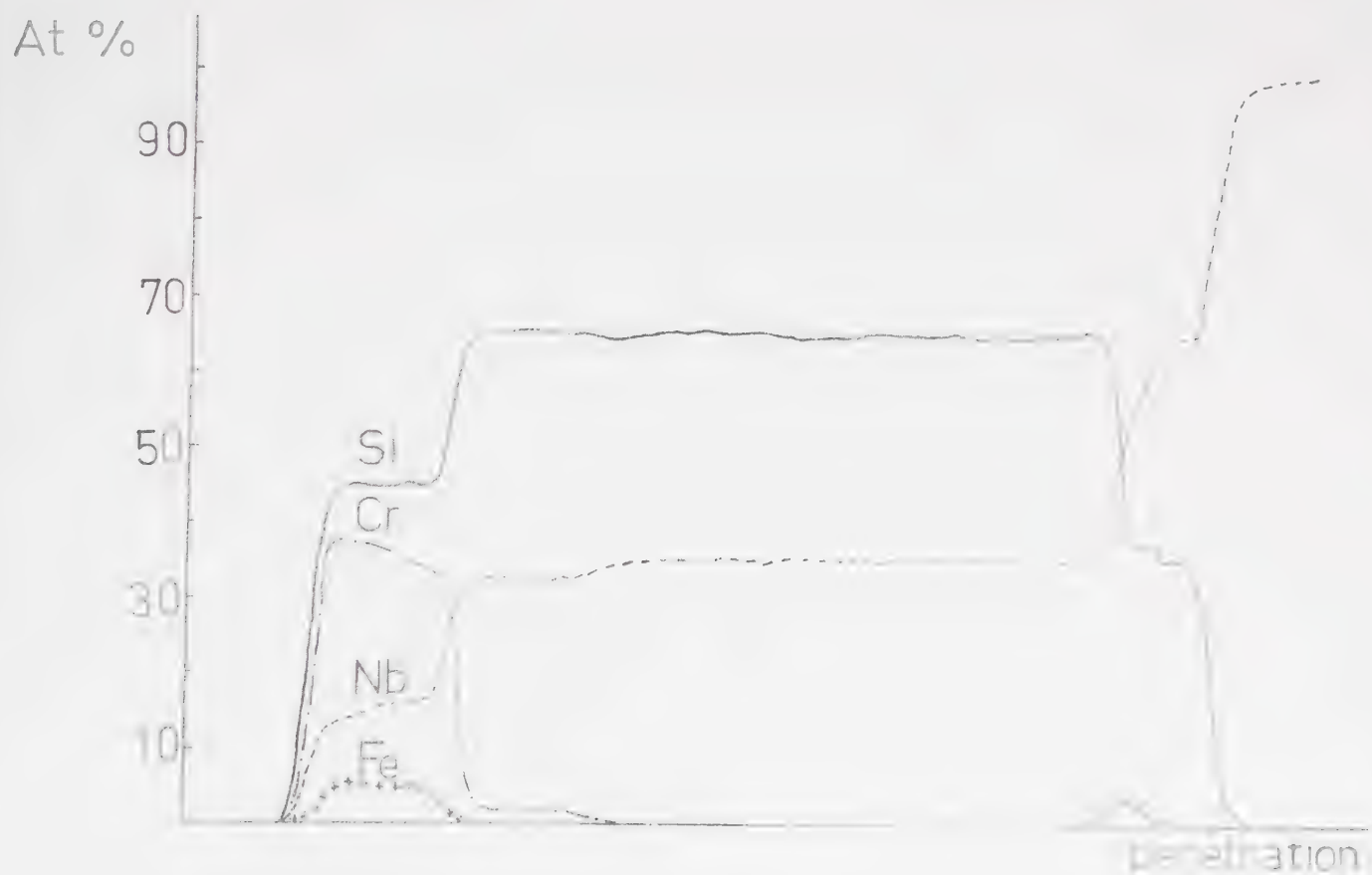
FIGURE 35 : Diagramme Cr-Fe-Si. Section à 1050°C.

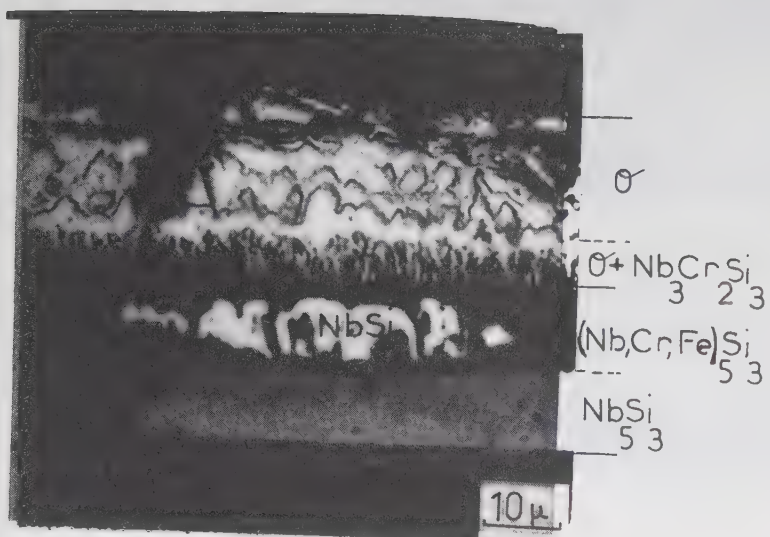


a : Micrographie

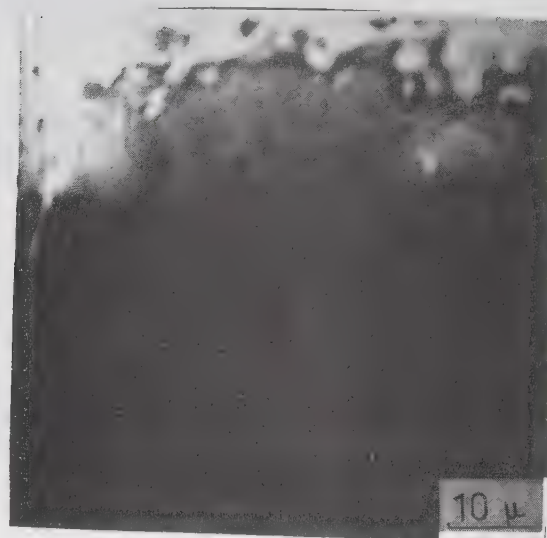


b : Image électronique

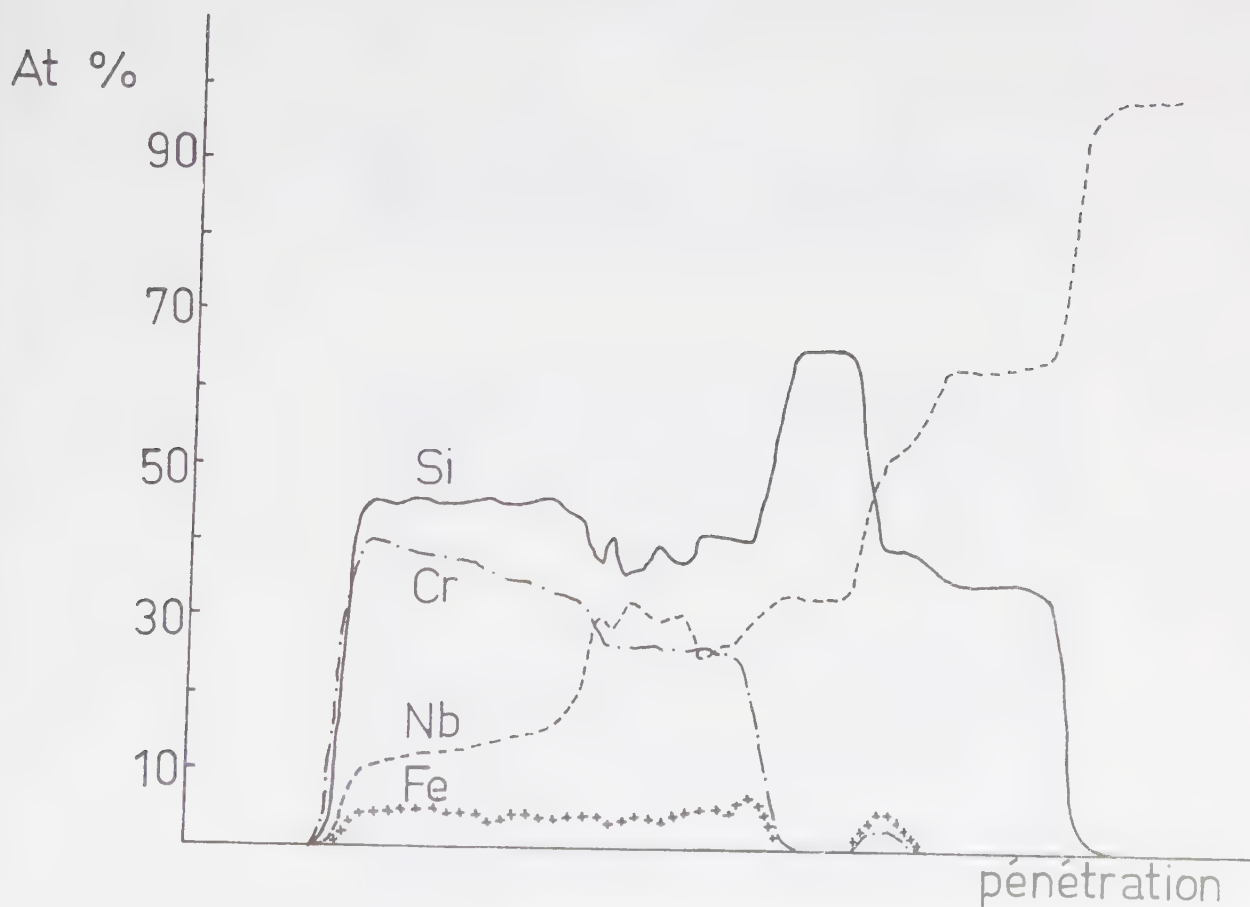




a : Micrographie

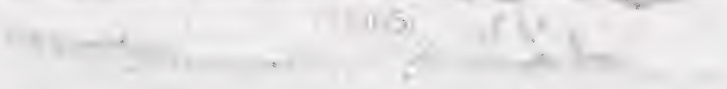
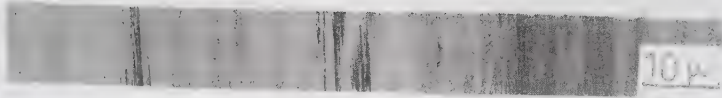
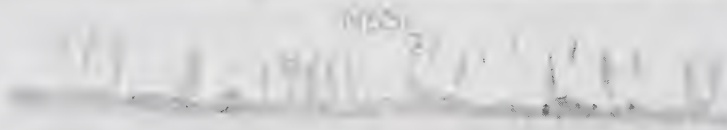


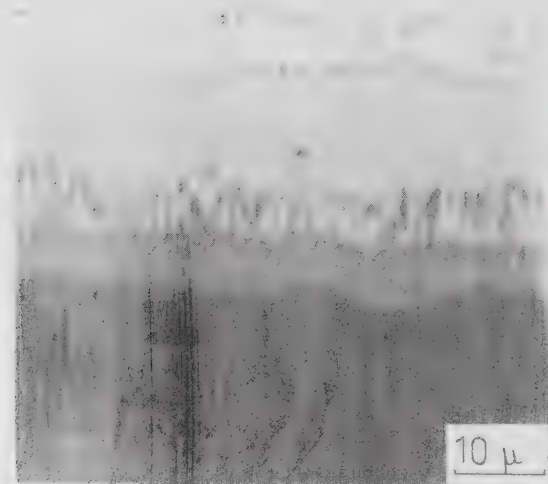
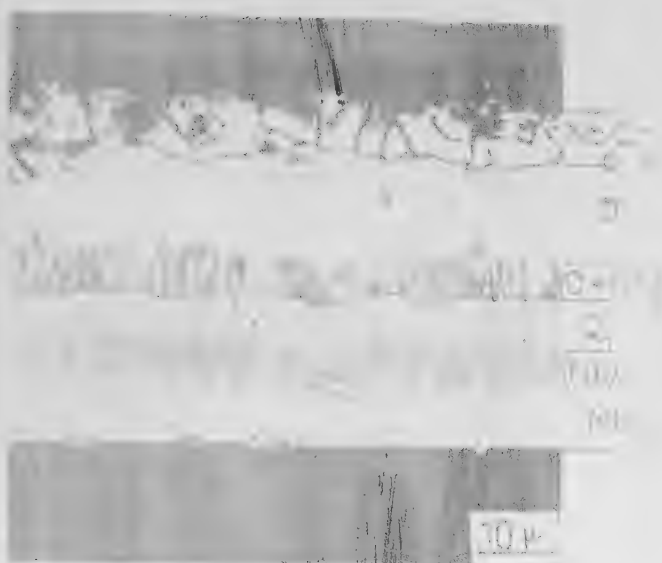
b : Image électronique



c : Microanalyse

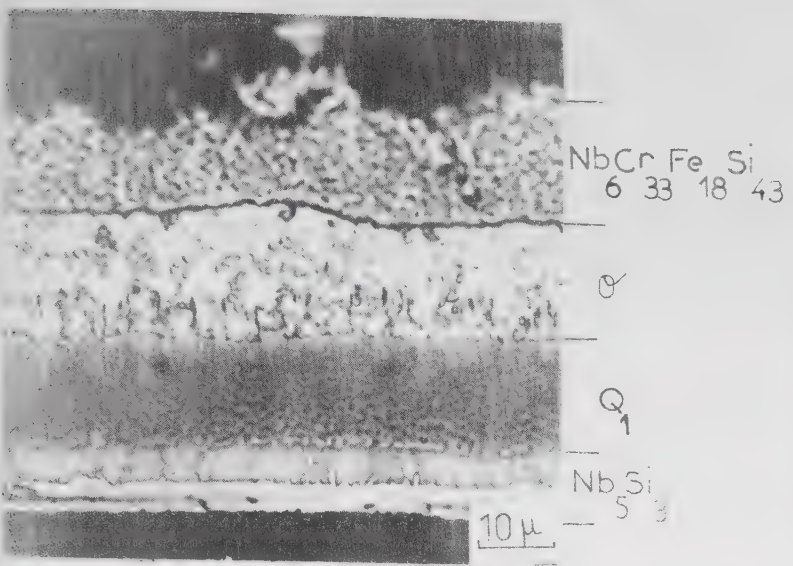
FIGURE 37 : Revêtement résultant de traitement par l'alliage $\text{Cr}_{48}\text{Fe}_{22}\text{Si}_{30}$.



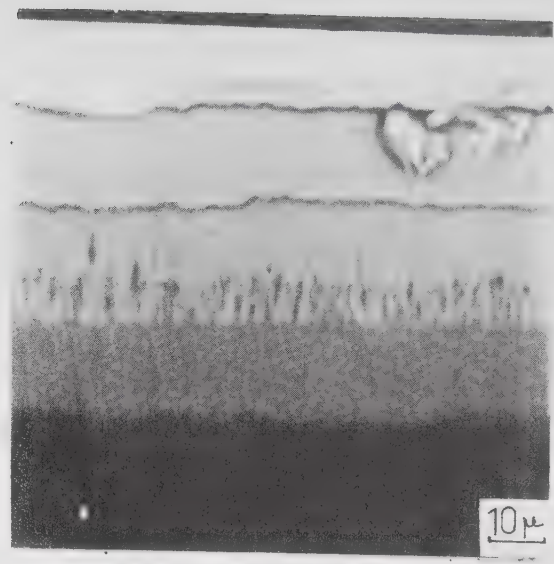


b : Image électronique

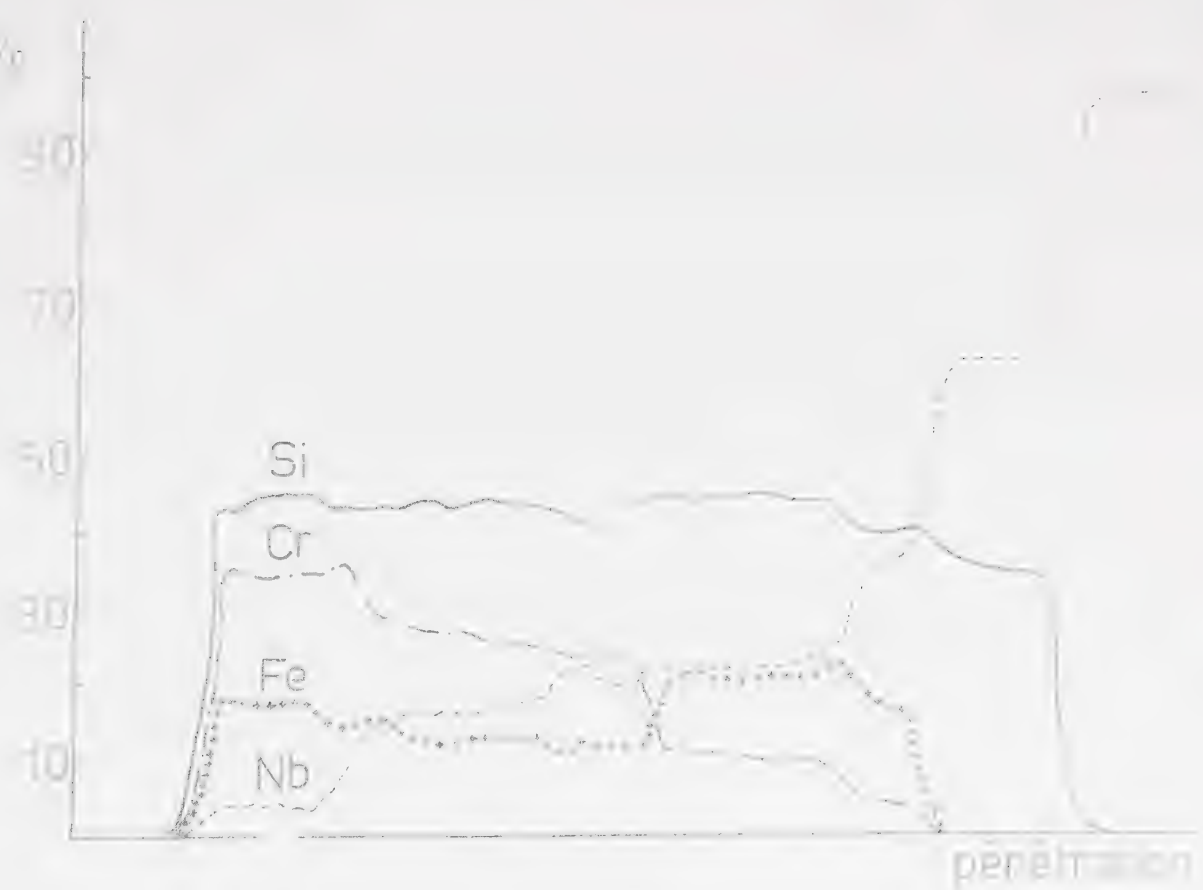




a : Micrographie



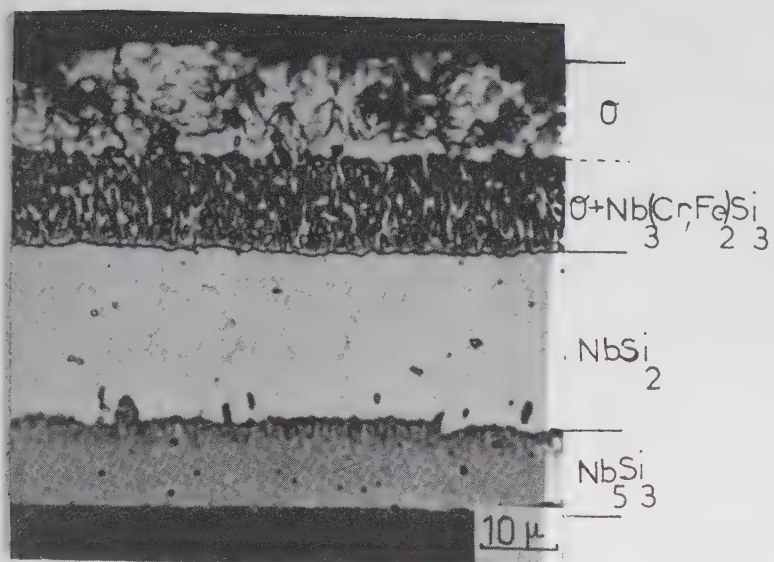
b : Image électronique



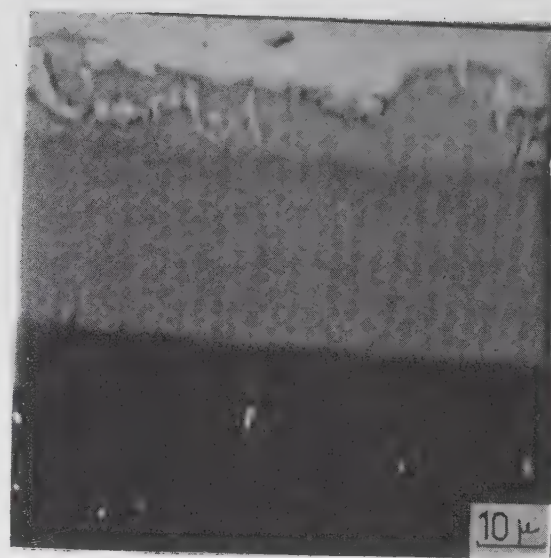
surface

pénétration

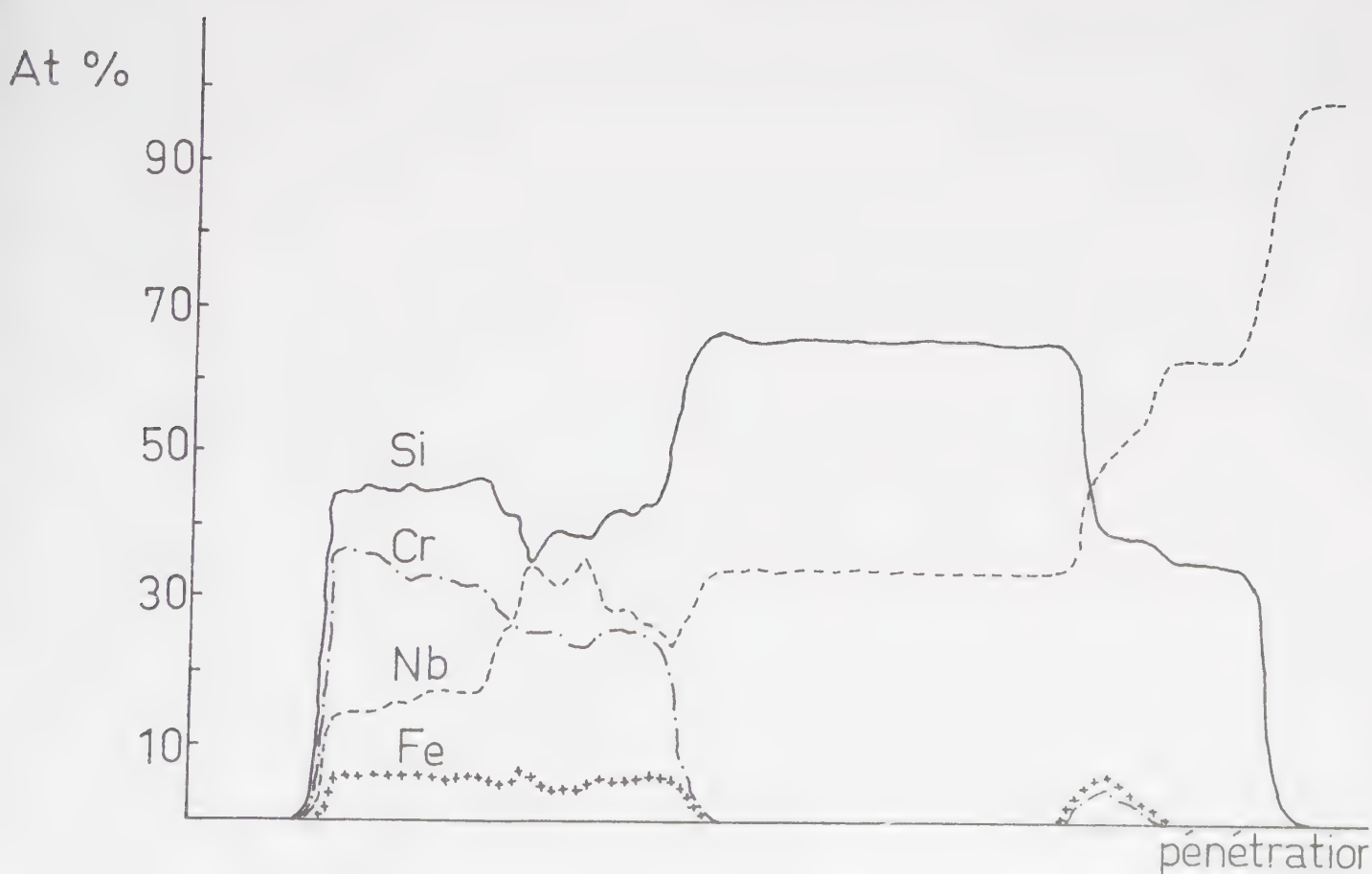




a : Micrographie

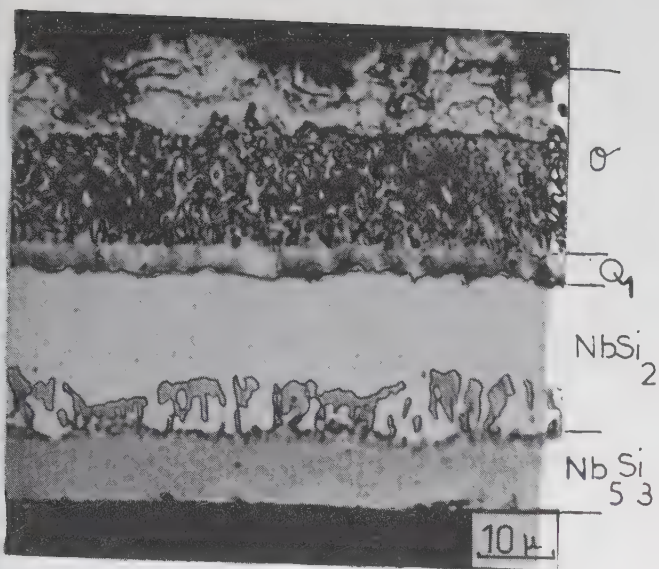


b : Image électronique

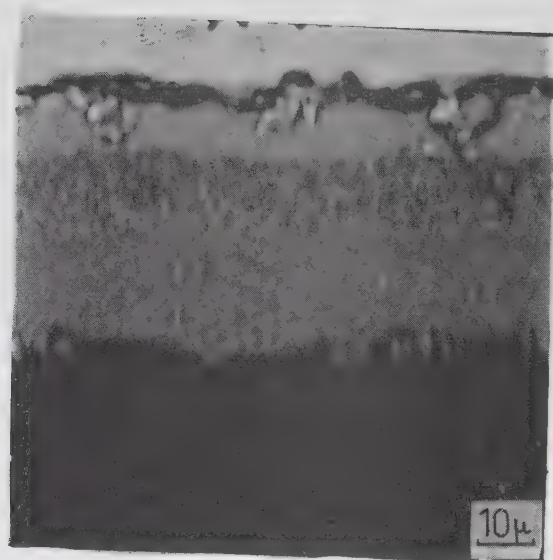


c : Microanalyse

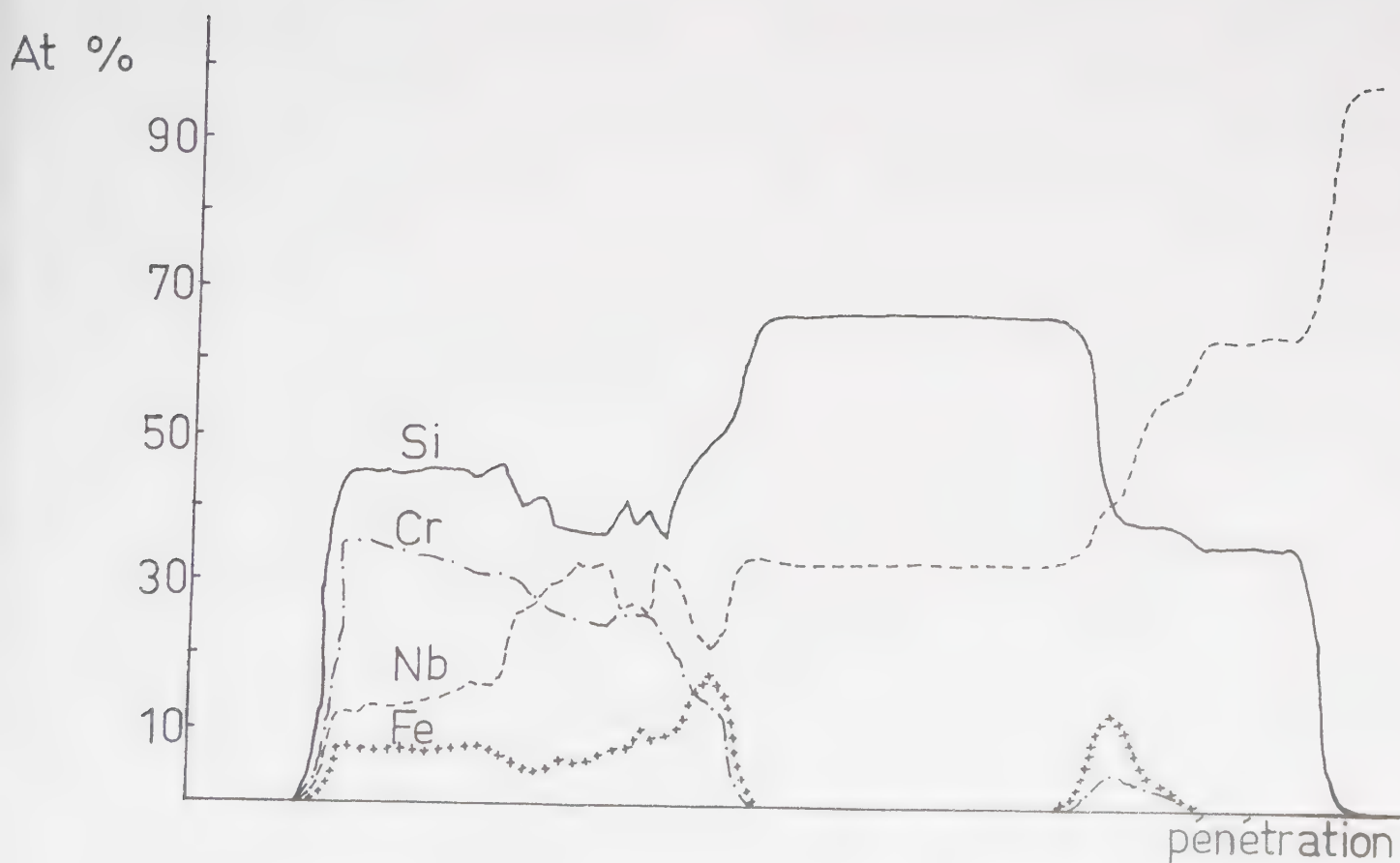
FIGURE 42 : Revêtement résultant de traitement par l'alliage $(Cr_{0,8}Fe_{0,2})Si$.



a : Micrographie

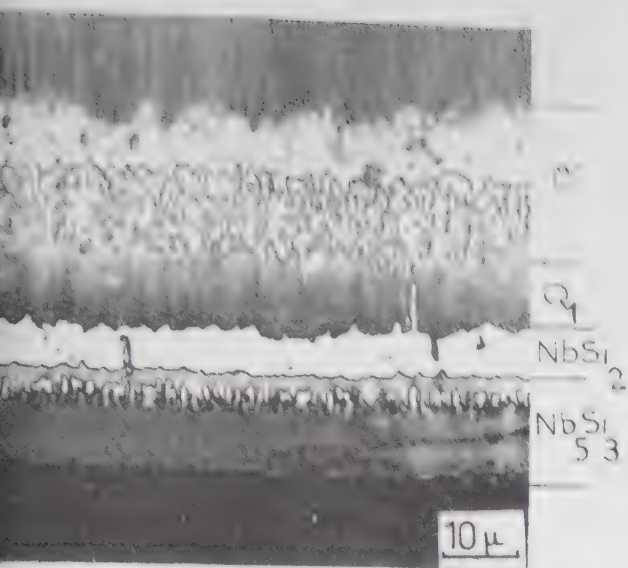


b : Image électronique

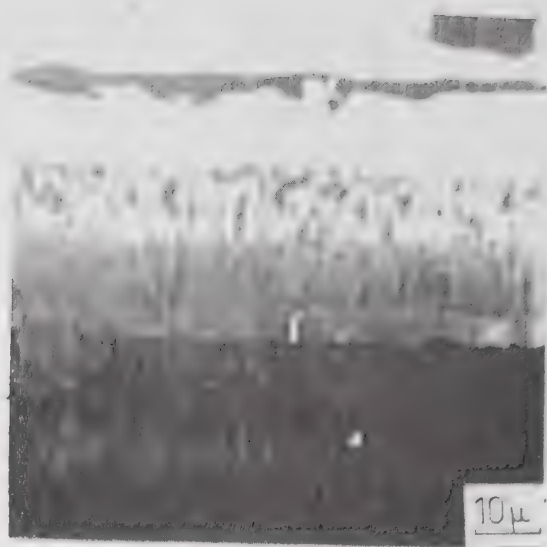


c : Microanalyse

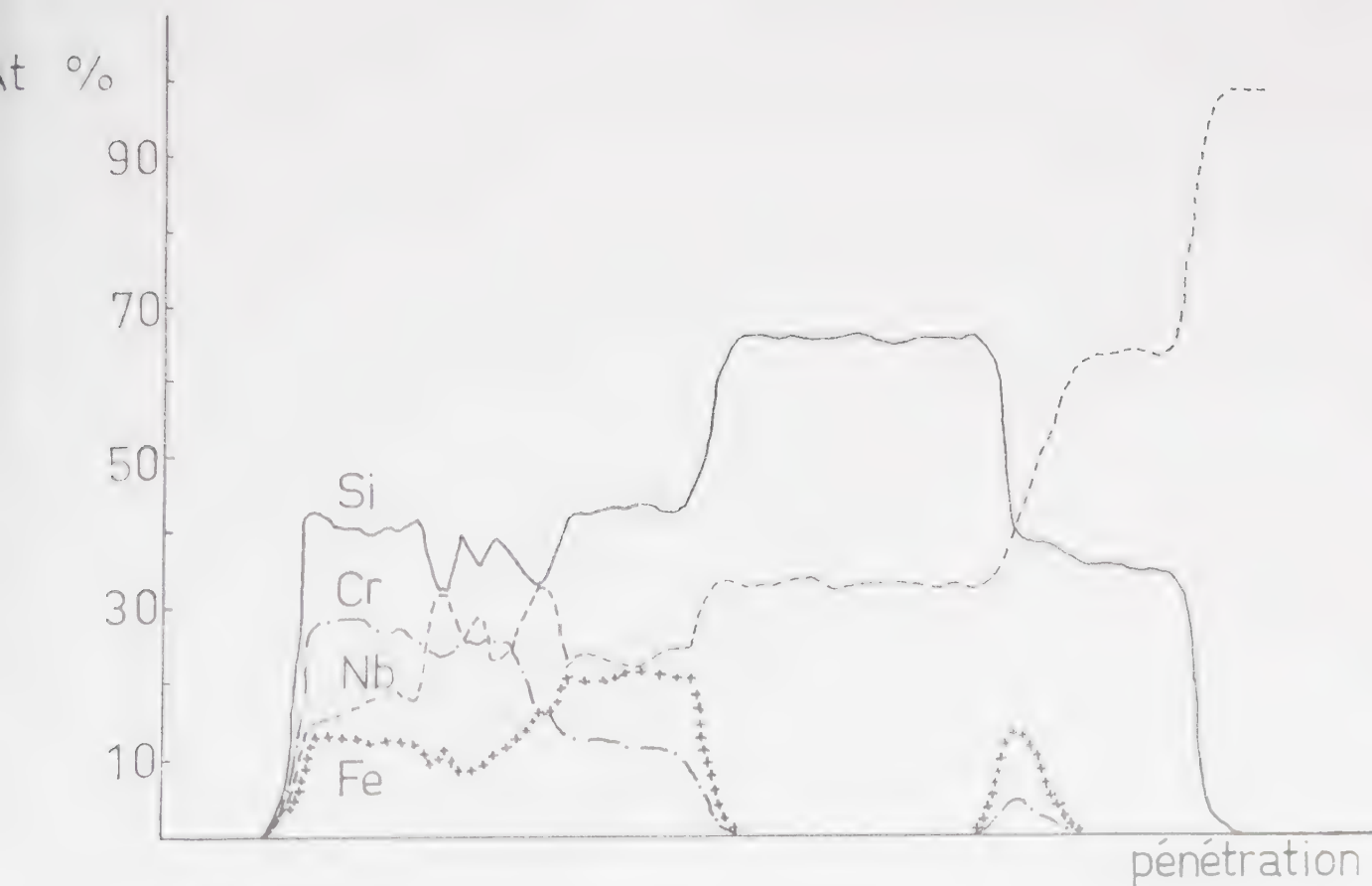
FIGURE 43 : Revêtement résultant de traitement par l'alliage $(Cr_{0,7}Fe_{0,3})Si$.



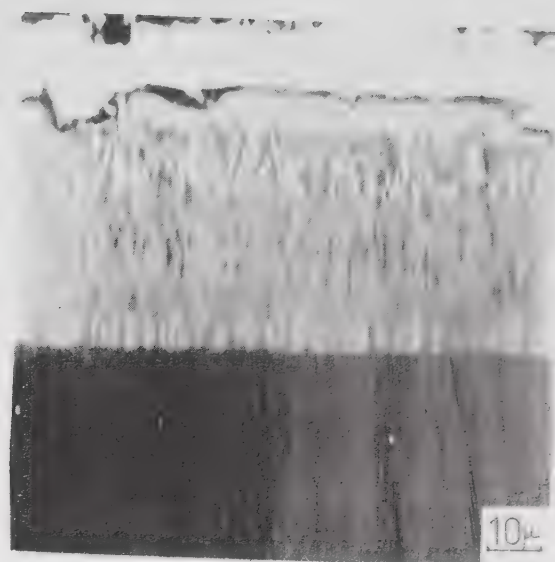
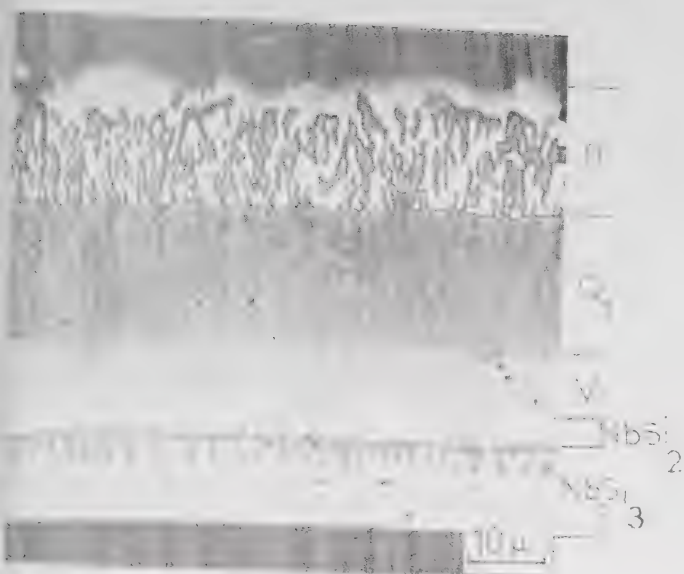
a : Micrographie



b : Image électronique



c : Microanalyse



b Image électronique



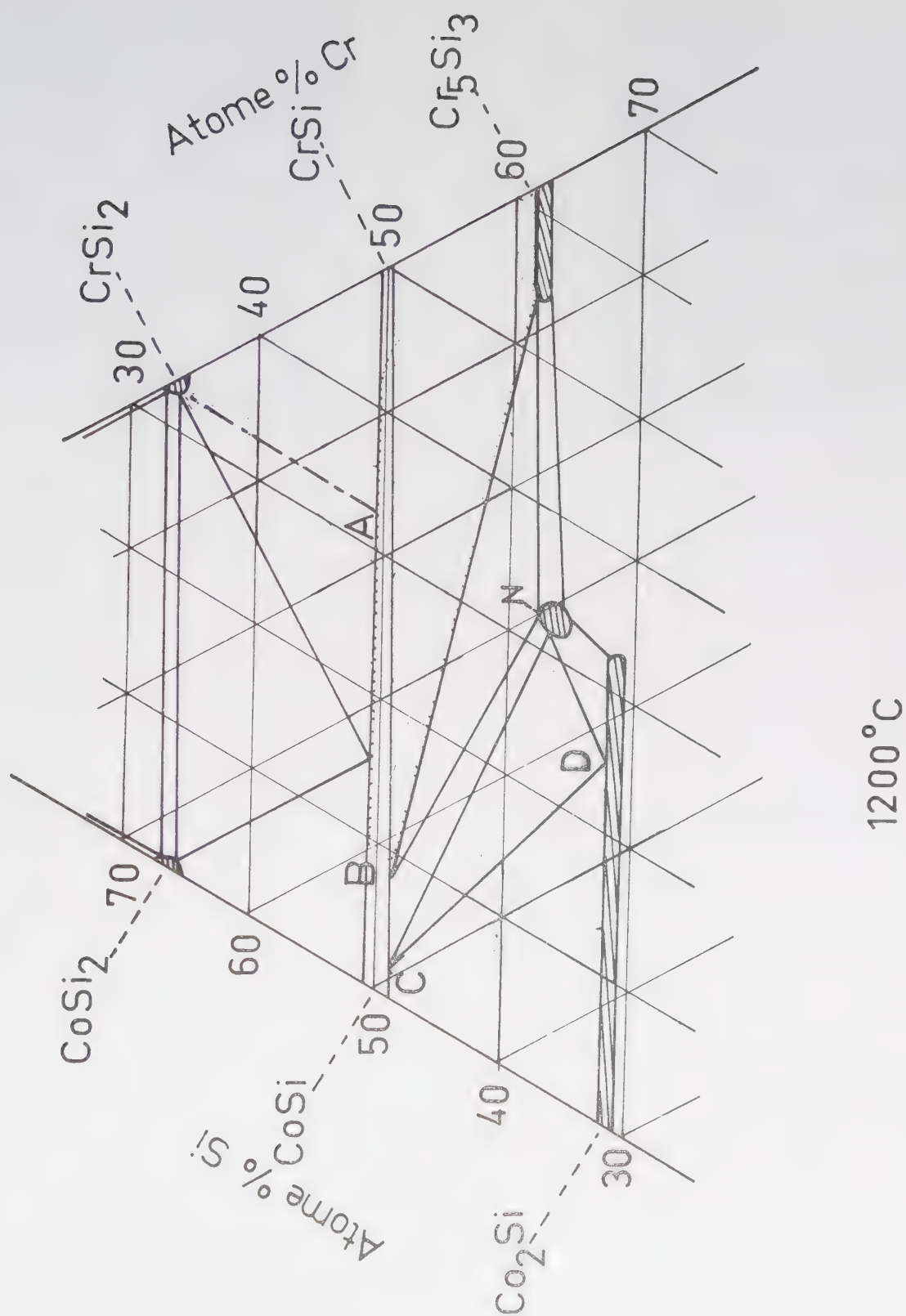
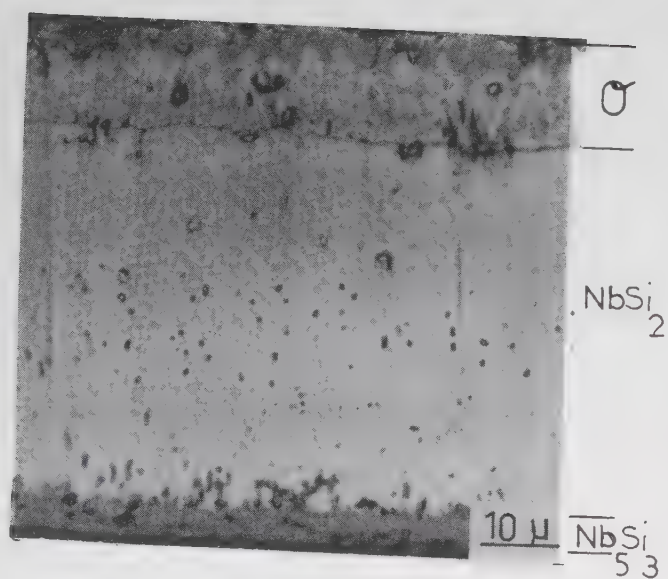
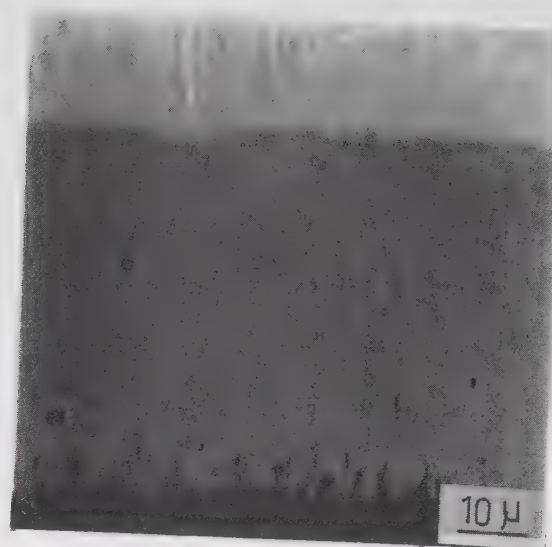


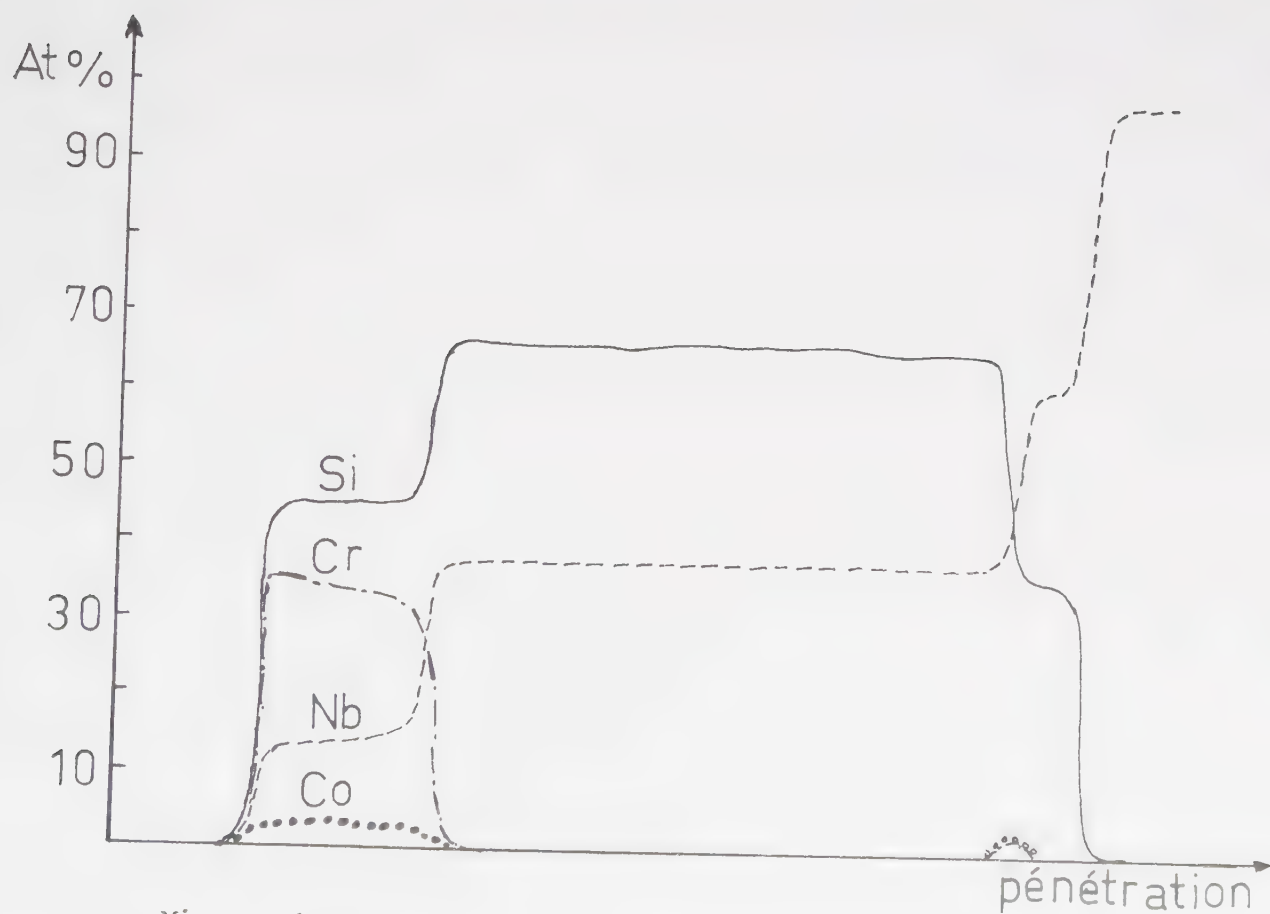
FIGURE 47 : Diagramme ternaire Cr-Co-Si à 1200°C.



a : Micrographie

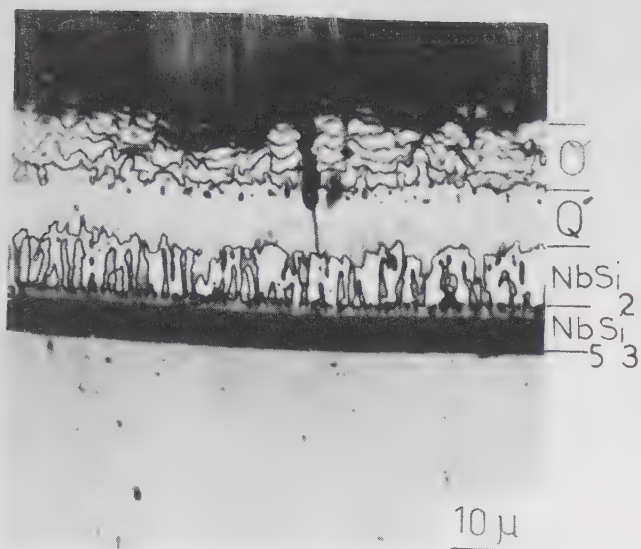


b : Image électronique

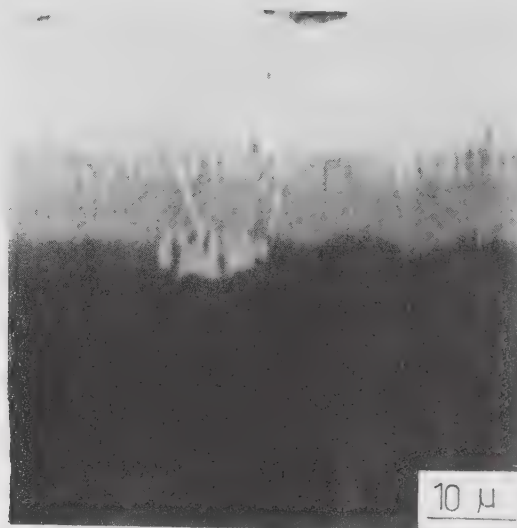


c : Microanalyse

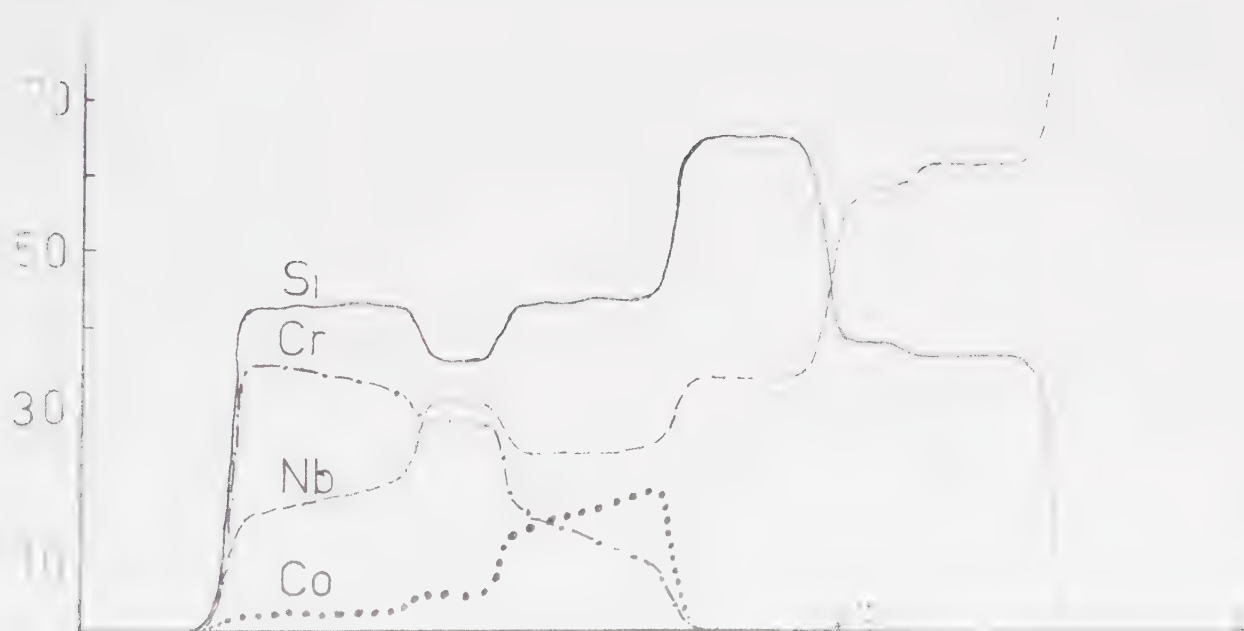
FIGURE 48 : Revêtement résultant de traitement par l'alliage $\text{Co}_5\text{Cr}_{40}\text{Si}_{55}$.



a : Micrographie

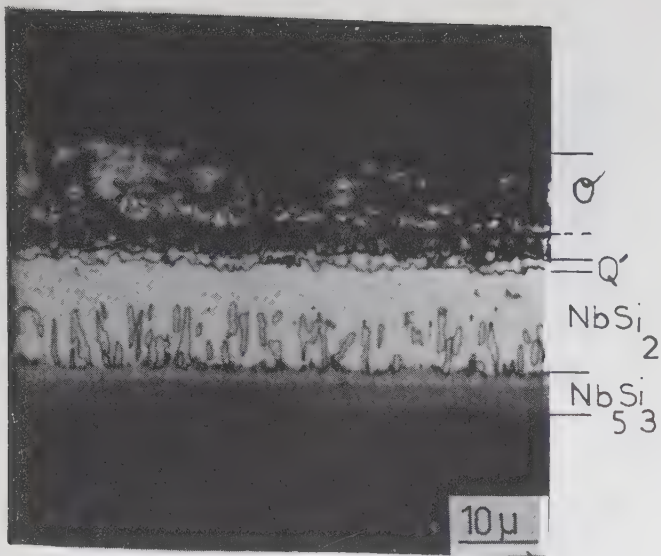


b : Image électronique

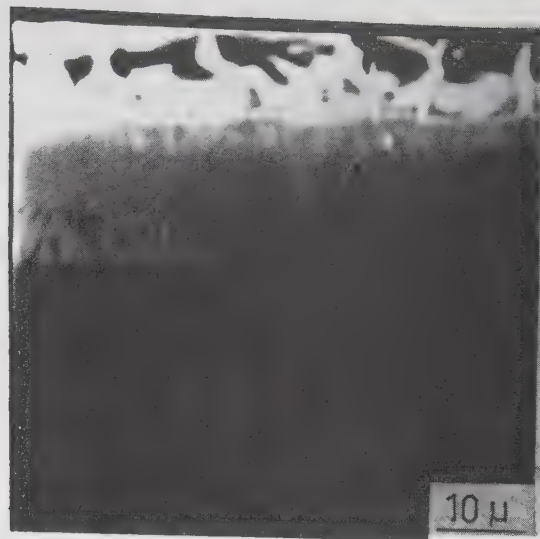


à 1000°C

Figure 58 : Profil de concentration de l'élément par EDS



a : Micrographie

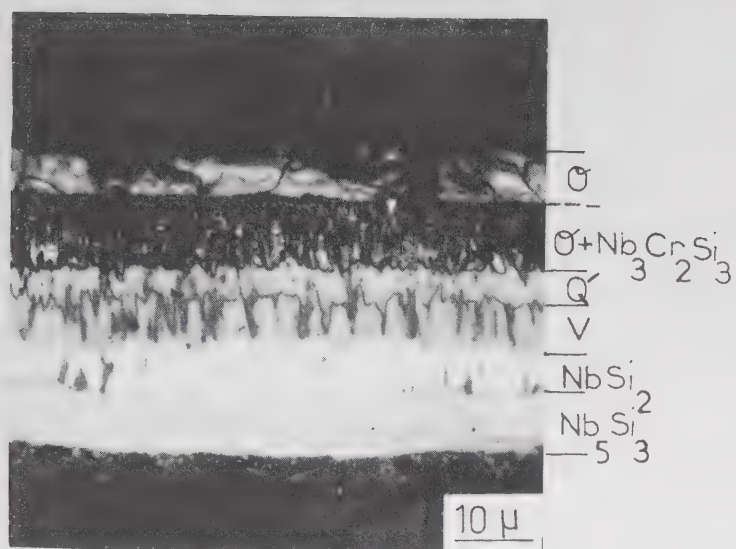


b : Image électronique

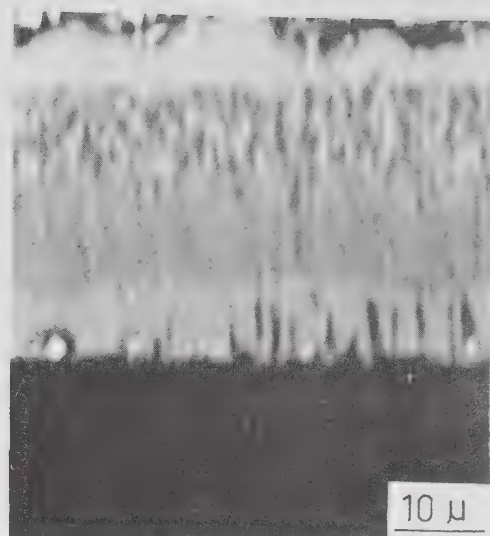


c : Microanalyse

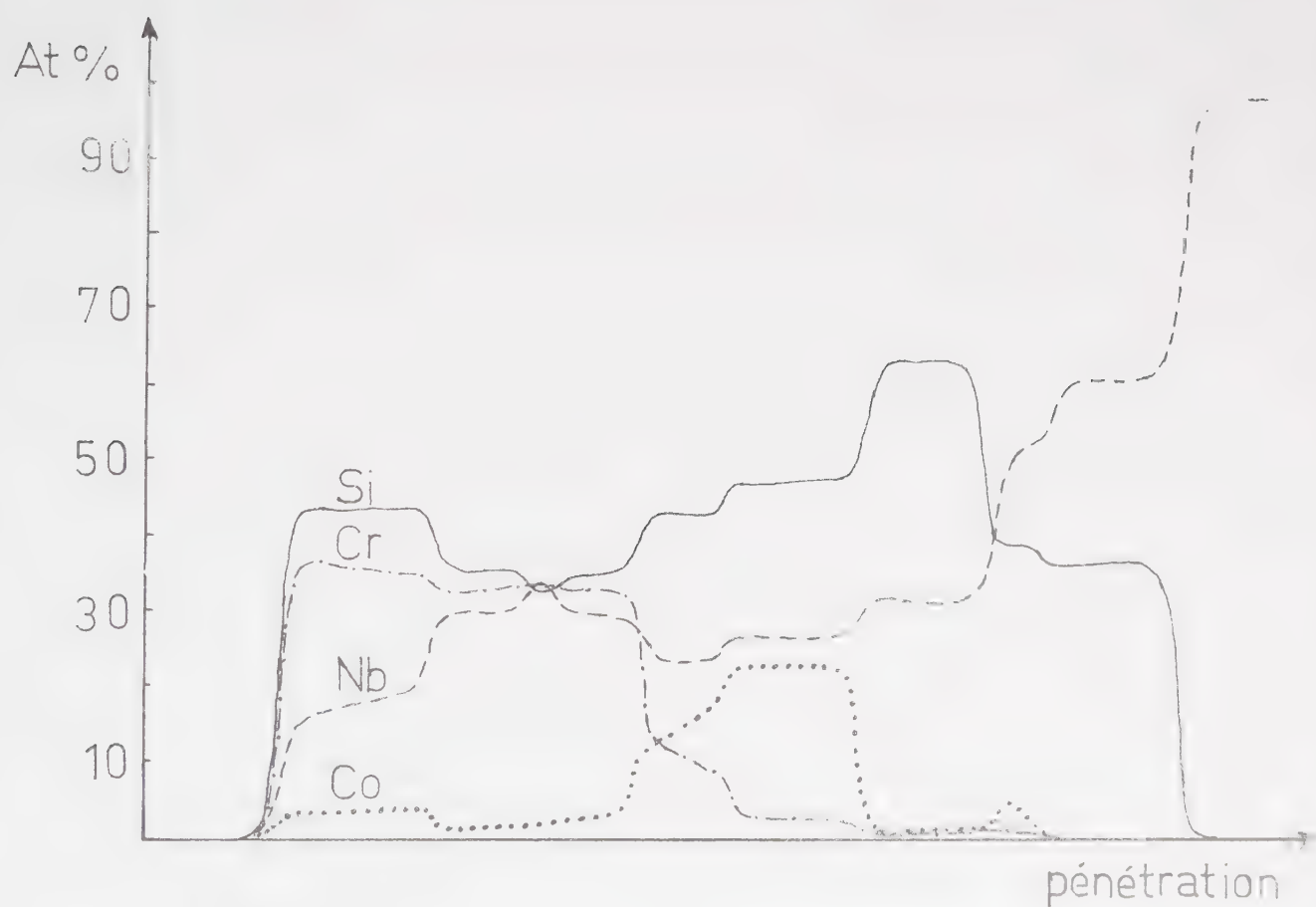
FIGURE 52 : Revêtement résultant de traitement par l'alliage $(Co_{0,2}Cr_{0,8})Si$.



a : Micrographie

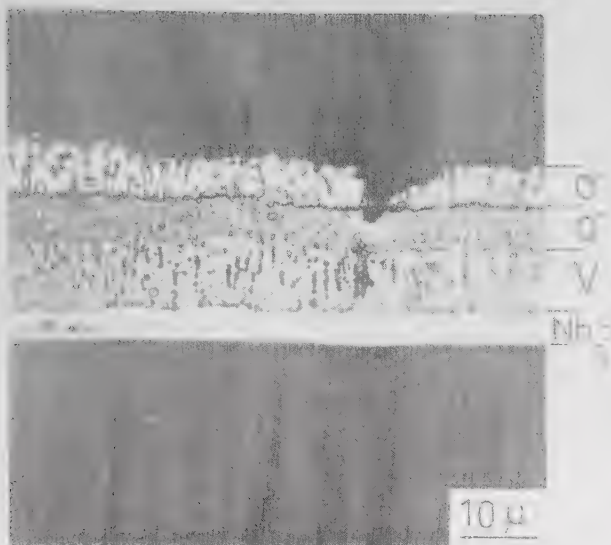


b : Image électronique

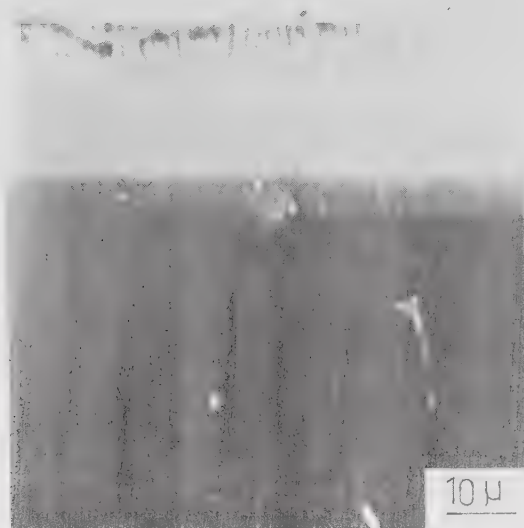


Microanalyse

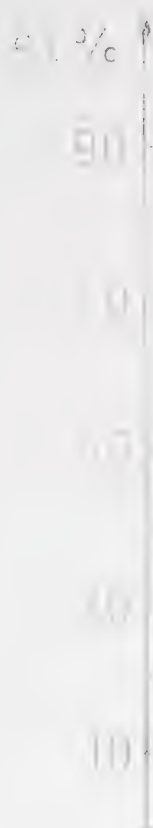
revêtement résultant de traitement par l'alliage $\text{Nb}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Si}_{80}$.

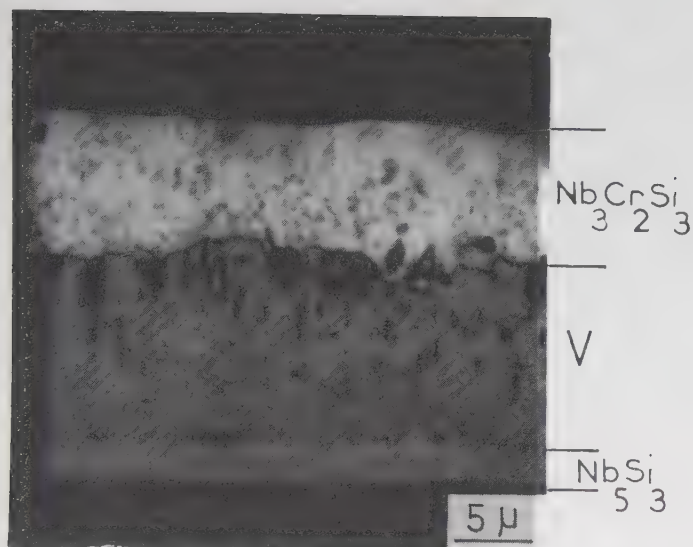


a : Micrographie

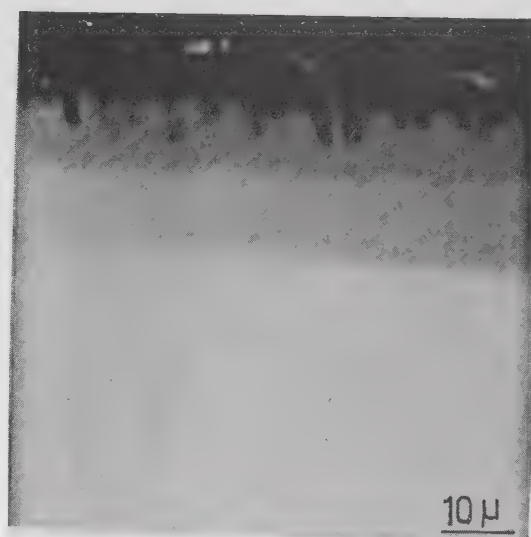


b : Image électronique

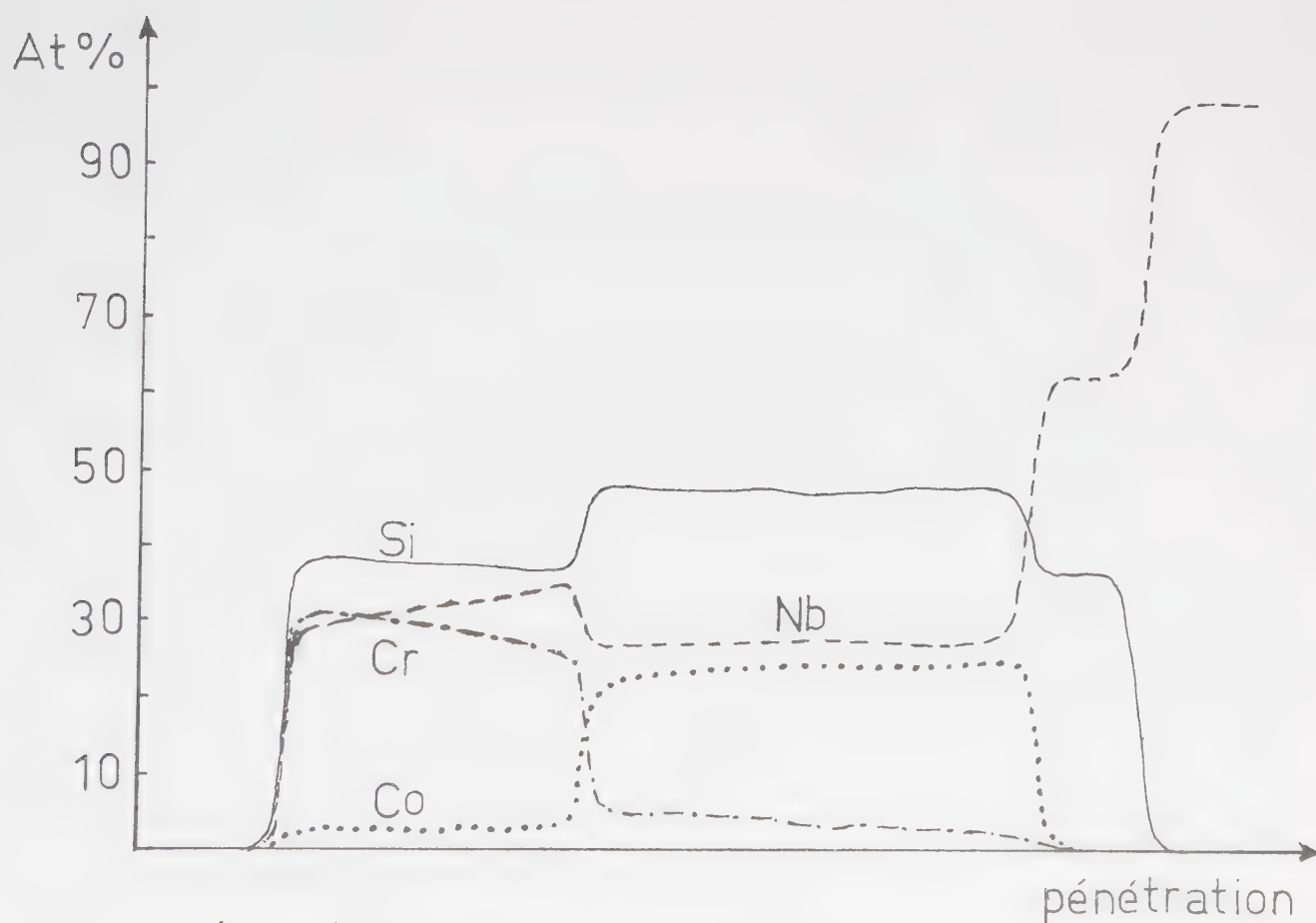




a : Micrographie



b : Image électronique



c : Microanalyse

FIGURE 55 : Revêtement résultant de traitement par l'alliage $(\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})\text{Si}$.

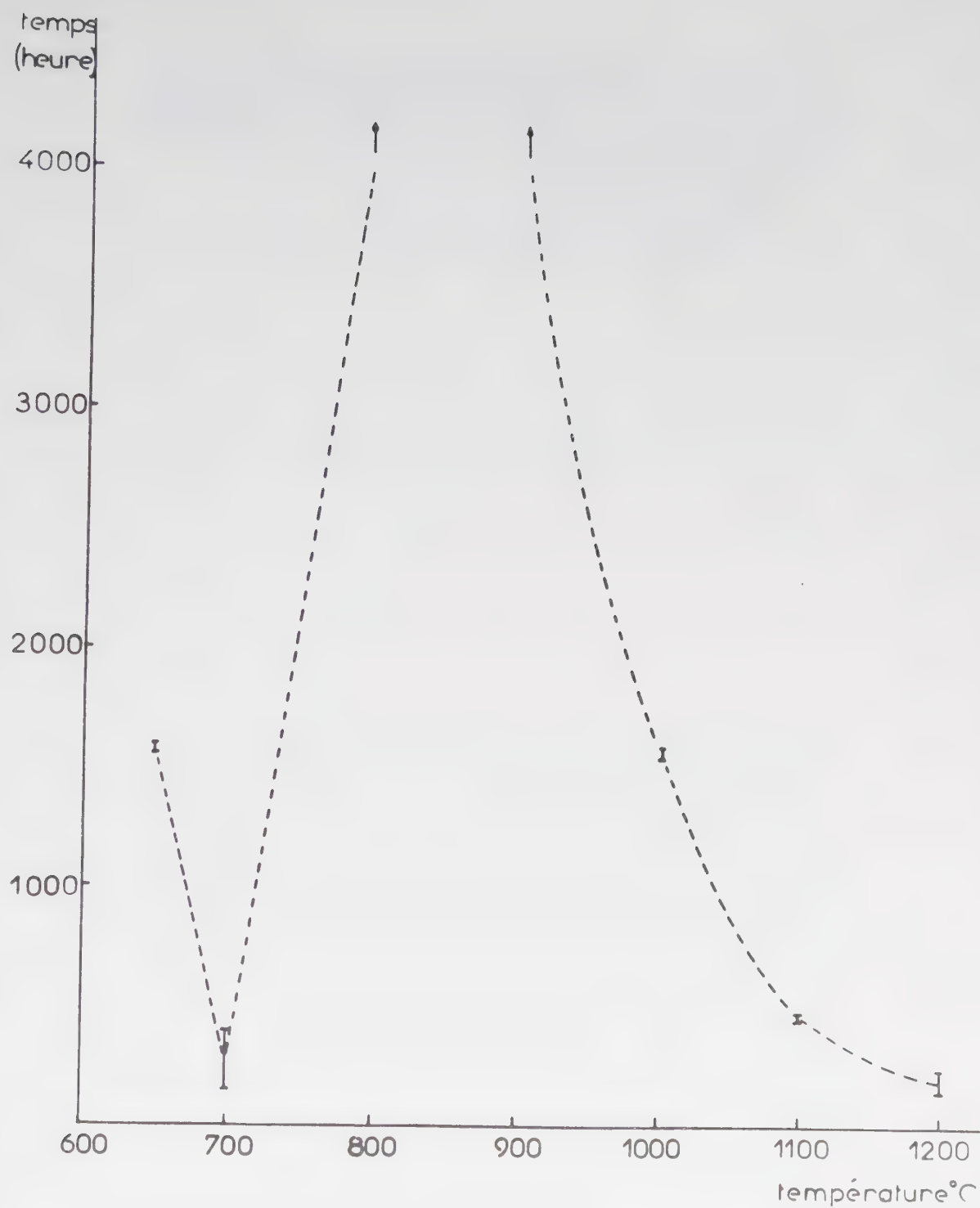
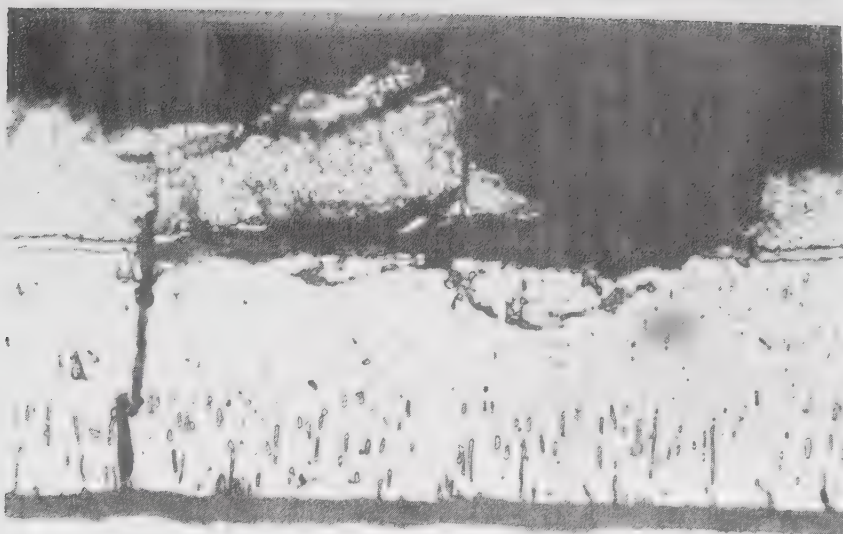


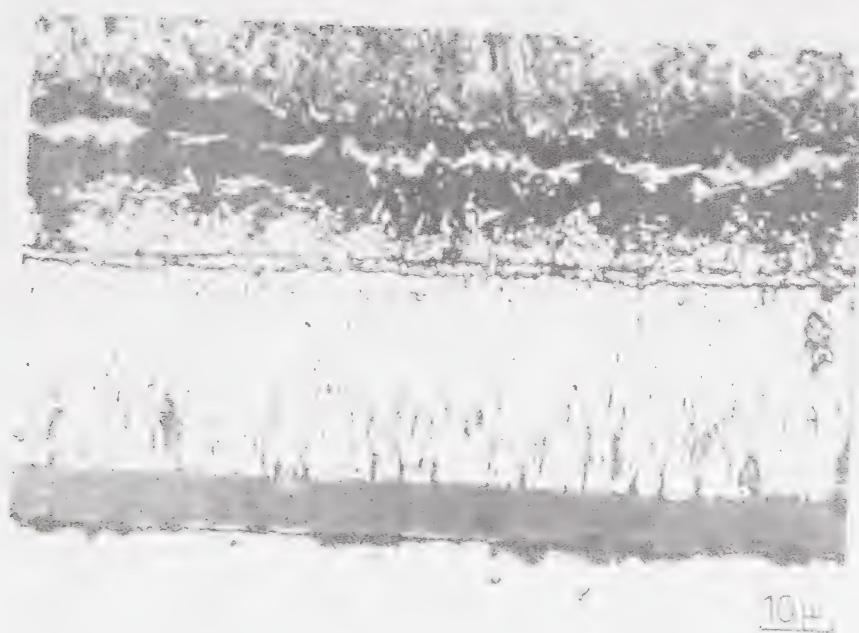
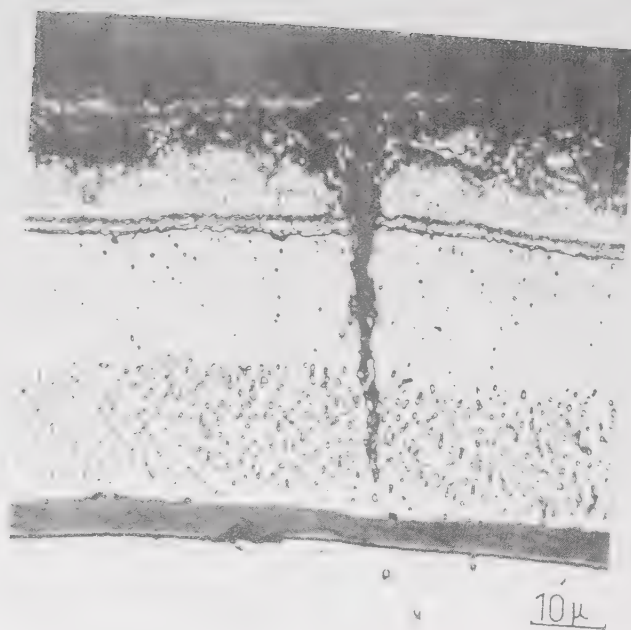
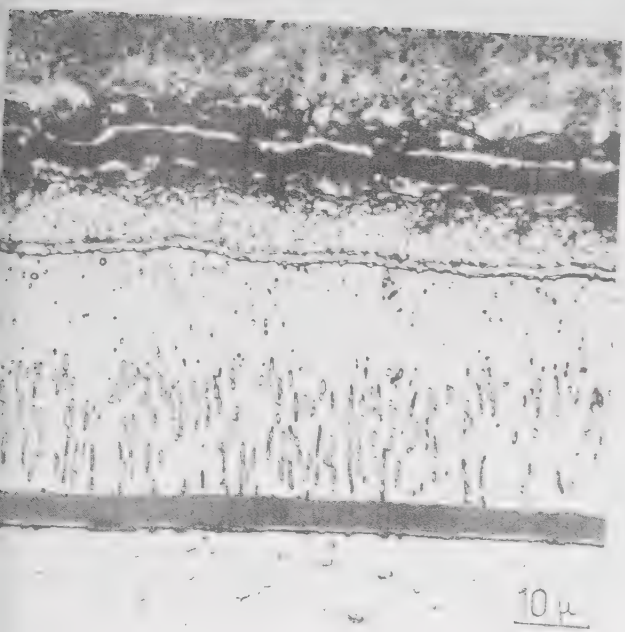
FIGURE 56 : Durées de vie des revêtements à couche superficielle θ .



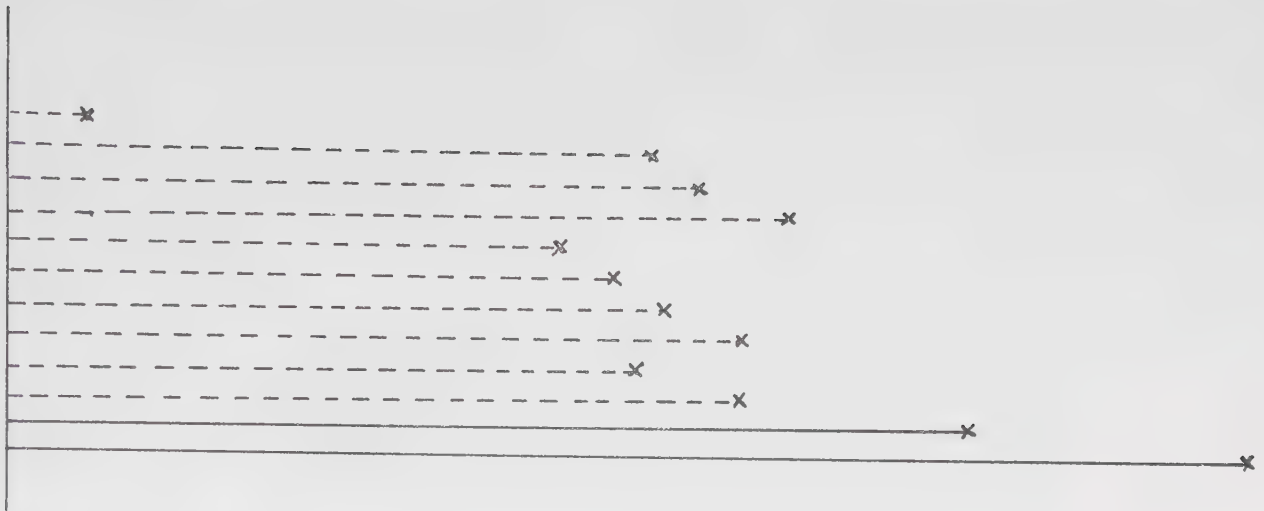
10 μ



20 μ



Revêtements quaternaires Nb-Cr-Fe-Si.



Revêtements quaternaires Nb-Cr-Co-Si.

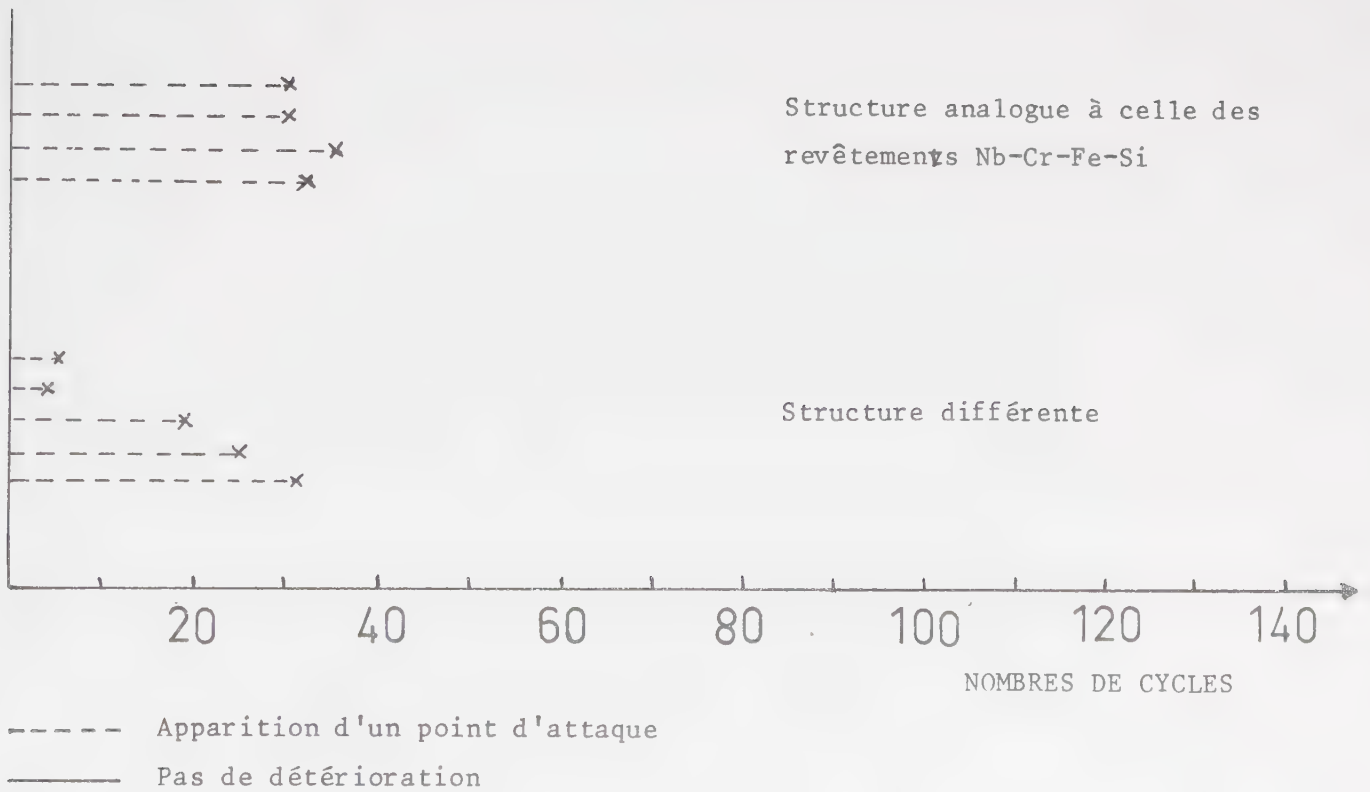
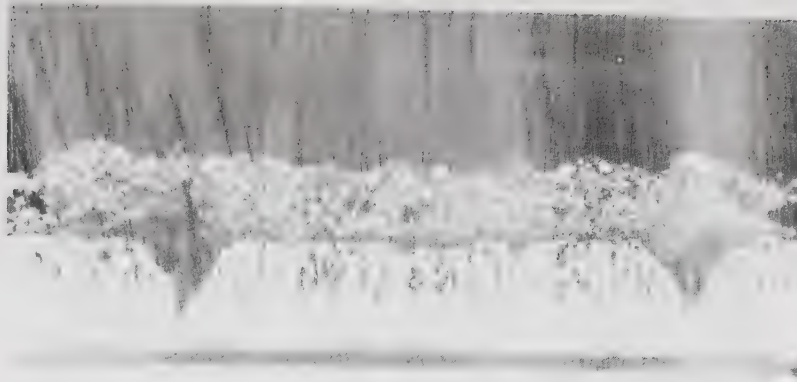
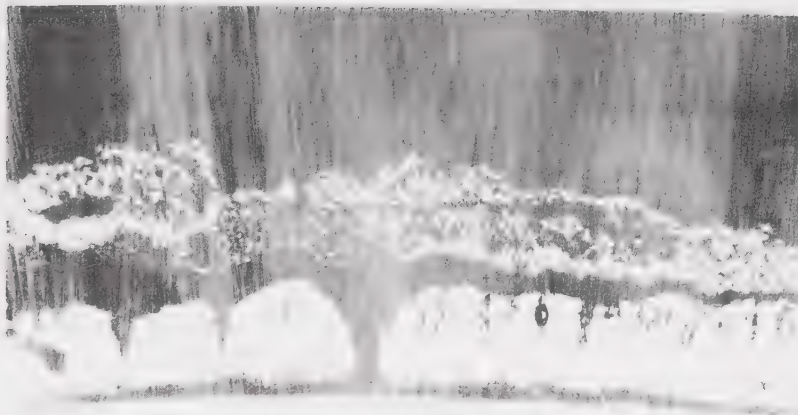


FIGURE 59 : Résistance des revêtements en cycles SNECMA C - 1200°C; alliage W6.



204



205



206

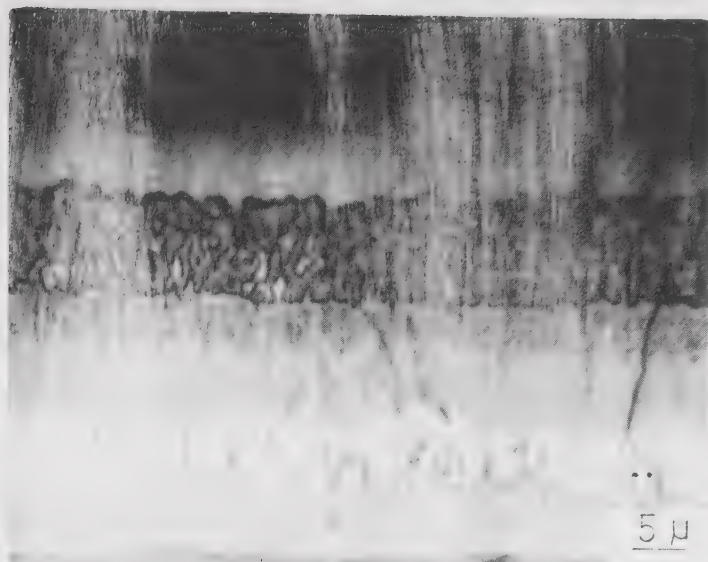


Fig. 1. Cross-section of the film.



Fig. 2. Cross-section of the film.

61 : Aspect des revêtements organométalliques obtenus par électrolyse et extraction au fluide bouillant (MMS 1 - 1900).

NOM DE L'ETUDIANT : ALBRECHT Jean Marie

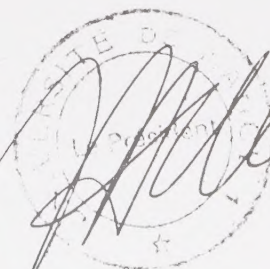
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 31 Janvier 1973.

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HELLUY

